

Київ – 2019 року

РЕФЕРАТ

Работа изложена на 87 страницах, содержит 3 раздела, 40 иллюстраций, 8 таблиц и 22 источника в перечне литературы.

Объектом исследования являются кремниевые тонкопленочные солнечные элементы.

Предмет работы – влияние технологических параметров синтеза на фотоэлектрические характеристики кремниевых тонкопленочных солнечных элементов.

Цель работы – изучение различных технологических способов уменьшения электрических и оптических потерь в кремниевых тонкопленочных солнечных элементах.

В первом разделе приводится обзор литературы по физическим основам работы солнечных элементов.

Второй раздел посвящен анализу различных механизмов потерь в ФЭП, а также основным подходам для их уменьшения.

В третьем разделе приводятся экспериментальные результаты по влиянию различных технологических способов уменьшения электрических и оптических потерь в кремниевых тонкопленочных солнечных элементах.

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ТЕКСТУРА, КОНТАКТНАЯ СИСТЕМА

ABSTRACT

The work presented on 87 pages consists of 3 parts, 40 figures, 8 tables and 22 sources in the list of references.

The object of the study is silicon thin-film solar cells.

The subject of the work is the influence of the technological parameters of the synthesis on the photoelectric characteristics of silicon thin-film solar cells.

The goal of the work is to study various technological methods of reducing of electrical and optical losses in silicon thin-film solar cells.

The first section provides an overview of the literature on the physical fundamentals of solar cells.

The second section is devoted to the analysis of various loss mechanisms in the PV cells, as well as the main approaches to reduce them.

The third section presents experimental results on the effect of various technological methods of reducing electrical and optical losses in silicon thin-film solar cells.

SOLAR CELLS, TEXTURE, CONTACT SYSTEM

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
ВСТУПЛЕНИЕ.....	6
1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА...	9
1.1. Принцип действия фотопреобразователей	9
1.2. Классификация солнечных элементов..	15
1.3. Основные параметры и характеристики солнечного элемента ...	27
2. АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПОТЕРЬ В ФЭП И ОСНОВНЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ИХ УМЕНЬШЕНИЯ	30
2.1. Влияние факторов, снижающих КПД идеального ФЭП.	30
2.2. Способы повышения эффективности солнечного элемента.....	36
3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	52
3.1. Технология синтеза тонкопленочных фотопреобразователей.....	52
3.2. Модификация поверхности ФЭП текстурированием.....	60
3.3. Формирование тунельного оксида и подлегирование областей подложки под контактами солнечного элемента.....	69
3.4. Модификация контактной системы солнечных элементов.....	71
ВЫВОДЫ.....	82
ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ	83
Приложение А.....	85

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

СЭ	– солнечный элемент
ФЭП	– фотоэлектрический преобразователь
ITO	– оксид индия-олова
α -Si	– аморфный кремний
μ c-Si	– микрокристаллический кремний
poly-Si	– поликристаллический кремний
ВАХ	– вольт-амперная характеристика
КПД	– коэффициент полезного действия
U_{xx}	– напряжение холостого хода
$I_{кз}$	– ток короткого замыкания
FF	– коэффициент заполнения
РЗМ	– редкоземельные металлы

ВСТУПЛЕНИЕ

В настоящее время более 75% электроэнергии вырабатывается за счет сжигания минерального и органического топлива. Однако энергетика уже сегодня столкнулась с ситуацией истощения своей традиционной сырьевой базы. Одной из причин этого явилось ограниченность ископаемых энергетических ресурсов. Кроме того, нефть, газ и уголь являются также ценнейшим сырьем для интенсивно развивающейся химической промышленности. Сохранять высокие темпы развития энергетики путем использования лишь традиционных ископаемых источников энергии становится все труднее.

Кроме того, сжигание топлива на тепловых электростанциях, а также в системах отопления жилых помещений (котельных установках) приводит к существенному загрязнению окружающей среды. При сжигании твердого и жидкого топлива либо природного газа в атмосферу попадают серный ангидрид, оксиды азота, фтористые соединения. Поэтому в мировой энергетике наметился устойчивый курс на разработку альтернативных (возобновляемых) источников энергии.

Когда речь заходит об энергетике, базирующейся на возобновляемых источниках энергии (альтернативной энергетике), то в первую очередь упоминают именно солнечную энергетику. Это не удивительно: интегральный поток солнечного излучения, входящего в атмосферу Земли, составляет величину около $2 \cdot 10^{17}$ Вт. В то время, как суммарная установленная мощность всех электростанций мира не превышает $3 \cdot 10^{12}$ Вт, т.е. почти в 100 тысяч раз меньше.

Солнце – это огромный, неиссякаемый, абсолютно безопасный источник энергии, в равной степени всем принадлежащий и всем доступный. Ставка на солнечную энергетику должна рассматриваться не только как беспроигрышный, но в долгосрочной перспективе и как безальтернативный выбор для человечества. Преобразования солнечной энергии в электрическую осуществляется с помощью

полупроводниковых фотоэлементов. Эти устройства представляются сегодня вполне созревшими в научном и технологическом отношении для того, чтобы рассматриваться в качестве технической базы для крупномасштабной солнечной электроэнергетики будущего.

Однако широкое внедрение солнечной энергетики возможно лишь при существенном снижении стоимости электроэнергии, полученной за счет преобразования энергии солнечного излучения. Для экономической эффективности фотопреобразования с помощью солнечных модулей в наземных условиях необходимы дешевые устройства, обеспечивающие собирание света, и преобразователи энергии, обладающие высоким коэффициентом полезного действия (КПД).

Для успешного производства высокоэффективных солнечных элементов наряду с применением современных методов изготовления необходимо глубокое понимание процессов, происходящих в элементах. Установив соответствие между характеристиками элементов и основными структурными, электронными и оптическими свойствами полупроводниковых слоев, можно точно определить влияние каждого из них на параметры р-п-перехода и наметить пути повышения КПД преобразования солнечной энергии. Для этого требуется детальный анализ свойств материалов, применяемых в различных компонентах конструкции солнечных элементов.

Цель работы – изучение различных технологических способов уменьшения электрических и оптических потерь в кремниевых тонкопленочных солнечных элементах.

Для этого надо было решить следующие задачи:

1. Выполнить обзор литературы по физическим основам работы солнечных элементов, анализу различных механизмов потерь в ФЭП, а также основным подходам для их уменьшения.
2. Экспериментально исследовать различные технологические способы уменьшения оптических и электрических потерь в

кремниевом тонкопленочном солнечном элементе (субмикронное текстурирование, формирование туннельно-тонкого окисла, подлегирование под контактами, многослойные контактные системы с сетчатой геометрией контактов).

3. Определить влияние технологических параметров синтеза на фотоэлектрические характеристики кремниевых тонкопленочных солнечных элементов.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

1.1. Принцип действия фотопреобразователей

1.1.1. Механизмы поглощения света в полупроводнике. Оптическое излучение при взаимодействии с кристаллом полупроводника частично поглощается, частично отражается от его поверхности, частично проходит через кристалл без поглощения. Доли проходящей, отраженной и поглощенной энергии оценивают для полупроводниковых материалов соответствующими коэффициентами. Различают коэффициент пропускания:

$$T = \frac{P_{np}}{P_{пад}}, \quad (1.1)$$

коэффициент отражения:

$$R = \frac{P_{отр}}{P_{пад}}, \quad (1.2)$$

коэффициент поглощения:

$$A = \frac{P_{погл}}{P_{пад}}, \quad (1.3)$$

где P_{np} – мощность излучения, прошедшего через кристалл; $P_{отр}$ – мощность излучения, отраженного от поверхности кристалла; $P_{погл}$ – мощность излучения, поглощенная кристаллом; $P_{пад}$ – мощность излучения, падающего на кристалл.

Показатель поглощения α численно равен значению обратного расстояния от поверхности полупроводника, на котором первоначальная мощность падающего излучения ослабляется в e раз. На глубине x :

$$P(x) = P_{пад} e^{-\alpha x}, \quad (1.4)$$

$$\alpha = -\frac{1}{x} \cdot \ln \frac{P(x)}{P_{пад}}, \quad (1.5)$$

где $P(x)$ – мощность излучения на глубине x от поверхности кристалла.

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения $\alpha(\lambda)$ называют спектром поглощения. Типовой спектр поглощения показан на рис. 1.1. Участок 1 соответствует собственному поглощению.

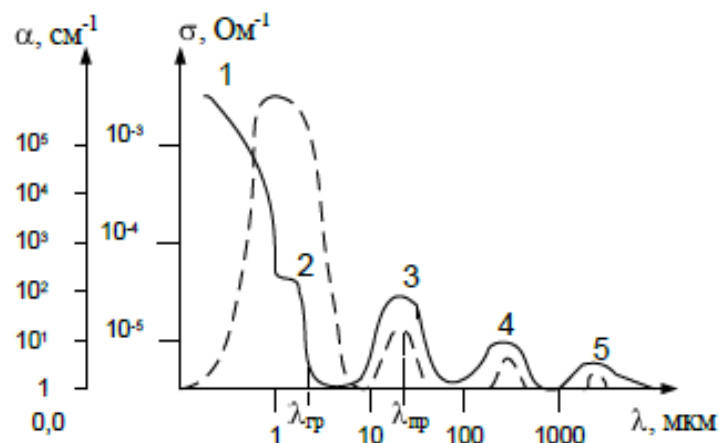
Поглощаемая на участке 1 энергия затрачивается на разрыв валентной связи и переход электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. Этот процесс обратен межзонной рекомбинации. Для перевода электрона в зону проводимости необходимо, чтобы энергия поглощенного фотона превышала ширину запрещенной зоны:

$$E_{ph} = h\nu \geq E_g, \quad (1.6)$$

где E_{ph} – энергия падающего фотона; E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника; $h=6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ν – частота электромагнитных колебаний падающего света.

Поэтому спектр собственного поглощения имеет четко выраженную границу, называемую красной границей фотоэффекта:

$$\lambda_{cp} = \frac{c \cdot h}{E_g}. \quad (1.7)$$



Сплошная кривая – типовой спектр поглощения, пунктирная кривая – зависимость фотопроводимости от спектрального состава падающего света для полупроводника: 1 – собственное поглощение в полупроводнике; 2 – не прямые переходы с участием фононов и экситонов; 3, 4 – примесное поглощение; 5 – решеточное поглощение.

Рисунок 1.1 – Типовой спектр поглощения и зависимость фотопроводимости полупроводника от спектрального состава падающего света [1]

С уменьшением длины волны излучения в области λ_{cp} могут наблюдаться не прямые переходы, при которых в поглощении участвуют фононы и экситоны, которым для ионизации требуется меньшая энергия фотона (участок 2 на рис. 1.1). На величину λ_{cp} могут влиять также температура, внешние поля и степень легированности полупроводника примесями. С повышением концентрации примесей λ_{cp} уменьшается, что обусловлено заполнением энергетических уровней вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости. С увеличением температуры λ_{cp} увеличивается, что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны для большинства полупроводников с ростом температуры. В электрическом поле λ_{cp} смещается в длинноволновую область (эффект Келдыша-Франца), в магнитном поле – в коротковолновую область (расщепление Ландау).

Участки 3 и 4 (рис. 1.1) соответствуют примесному поглощению, когда энергия фотона затрачивается на ионизацию атомов примеси. Так как энергия ионизации атомов примеси $\delta \cdot E_{n_p} \gg E_g$, то спектр примесного поглощения смещен в инфракрасную область. Электроны атомов примеси могут находиться в основном и возбужденных состояниях, поэтому в спектре поглощения имеем несколько участков примесного поглощения (например, 3 и 4 на рис. 1.1).

Экситонное поглощение соответствует такому поглощению энергии фотона, при котором электрон в валентной зоне не отрывается от атома, а переходит в возбужденное состояние, образуя с дыркой электрический диполь – экситон. Спектр экситонного поглощения состоит из узких линий в области λ_{cp} (на рис.1.1 он не показан). Участок 5 (рис. 1.1) соответствует решеточному поглощению, при котором кванты света приводят к генерации фононов и увеличению тепловой энергии полупроводника. Возможно также поглощение излучения свободными носителями заряда, связанное с их переходами на другие энергетические уровни внутри зоны. Спектр поглощения при этом практически непрерывный из-за малого зазора между уровнями зоны.

Генерация новых носителей заряда при облучении полупроводника приводит к изменению его электропроводности – фоторезистивный эффект. Общая проводимость полупроводника в этом случае может быть задана формулой:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ph}, \quad (1.8)$$

где $\sigma_0 = e \cdot (n_0 \cdot \mu_n + p_0 \cdot \mu_p)$ – собственная темновая проводимость полупроводника; σ_{ph} – фотопроводимость полупроводника; μ_p и μ_n – подвижности дырок и электронов; n_0 и p_0 – равновесные концентрации электронов и дырок; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Эффективность поглощения света оценивается квантовым выходом полупроводника, задаваемым соотношением:

$$\eta_{ph} = \frac{\Delta n + \Delta p}{N_{\text{погл}}}, \quad (1.9)$$

где Δn и Δp – количество избыточных носителей, возникающих в полупроводнике при поглощении света; $N_{\text{погл}}$ – число поглощенных фотонов.

В идеальном случае $\eta_{ph} \approx 1$, то есть один поглощенный фотон генерирует одну электронно-дырочную пару [1, 2].

1.1.2. Фотогальванический эффект в р-п-переходе. При освещении р-п-перехода в режиме холостого хода электроны и дырки, генерированные излучением и разделенные потенциальным барьером, не могут отходить во внешнюю цепь (рис. 1.2,а). Вследствие этого в обеих областях р-п-перехода происходит накопление зарядов противоположного знака. Это приводит к понижению барьера в р-п-переходе при его освещении, а также к изменению положения уровня Ферми. Понижение потенциального барьера в р-п-переходе во время освещения внешне проявляется появлением на выводах перехода фотоэлектрической электродвижущей силы (фото-э. д. с.). Явление это, названное фотогальваническим эффектом, используется в солнечных фотоэлементах.

Величину фото-э. д. с., которая устанавливается в состоянии равновесия при освещении перехода излучением постоянной интенсивности, можно получить приняв $I=0$ (холостой ход). При этом получаем:

$$E_{\phi} = \frac{k \cdot T}{e} \cdot \left(1 + \frac{I_{\phi}}{I_e}\right), \quad (1.10)$$

где E_{ϕ} – фото-э.д.с.; $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/°С – постоянная Больцмана; T – температура; $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; I_{ϕ} – фототок; I_e – электронный ток.

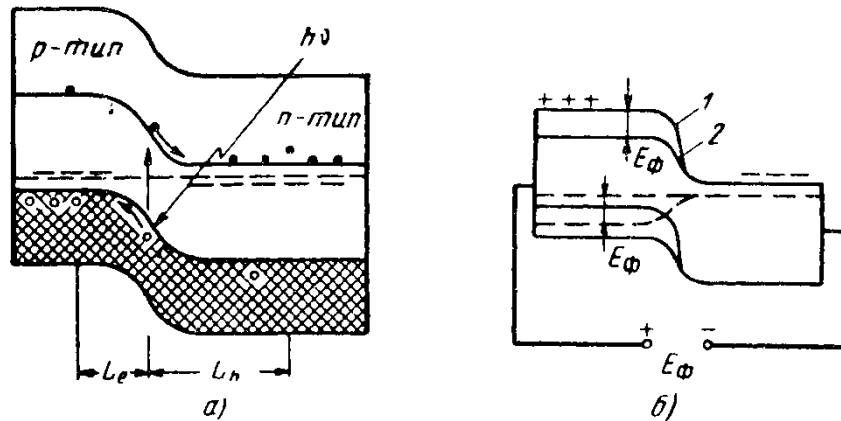


Рисунок 1.2 – Зонная модель разомкнутого р-п-перехода:

a – в момент начала освещения; *б* – изменение зонной модели под действием света, поясняющее образование фото-э. д. с. [3]

Если освещенный переход нагружен сопротивлением, то в цепи течет фототок без применения внешнего источника напряжения. Таким образом, р-п-переход может быть использован для непосредственного преобразования энергии электромагнитного излучения в электрическую энергию [3, 4].

1.1.3. Процесс преобразования световой энергии в электрическую.

Под действием света атомы полупроводника возбуждаются и в кристалле как в n-, так и в р-областях возникают дополнительные (избыточные) пары электрон – дырка. Образовавшиеся электроны и дырки, участвуя в тепловом движении, перемещаются в различных направлениях, в том числе и по направлению к р-п-переходу.

Благодаря наличию потенциального барьера электронно-дырочный переход будет разделять главным образом диффундирующие к нему неосновные избыточные носители тока. В результате такого разделения в n-области кристалла будут накапливаться избыточные электроны, а в p-области – избыточные дырки. Скопление избыточных (разделенных переходом) электронов в n-области и дырок в p-области фотопреобразователя будет приводить к компенсации объемного заряда, сосредоточенного у p-n-перехода, т. е. к созданию электрического поля, направленного в сторону, противоположную тому полю, которое уже имелось там раньше. Образованное светом электрическое поле зарядит левый (освещаемый) слой p-типа положительно, а правый слой n-типа – отрицательно. Между n- и p-областями пластинки возникнет фото-э. д. с. Концентрация образованных светом избыточных носителей тока у p-n-перехода, а следовательно, и величина фото-э.д.с. зависят от интенсивности светового потока и величины нагрузочного сопротивления R_n , включенного во внешнюю цепь фотопреобразователя.

Если цепь фотопреобразователя разомкнута ($R_n = \infty$), то все избыточные, разделенные переходом носители тока скапливаются у p-n-перехода и на максимально возможную величину компенсируют потенциальный барьер на переходе, создавая максимальное значение фото-э. д. с., равное напряжению холостого хода $U_{х.х.}$.

Если фотопреобразователь замкнут накоротко ($R_n = 0$), то избыточные, разделенные переходом носители тока будут иметь возможность циркулировать через эту короткозамкнутую цепь, создавая максимально возможное значение тока – ток короткого замыкания $I_{к.з.}$. При этом у p-n-перехода никакого скопления избыточных зарядов не возникнет. Потенциальный барьер будет иметь ту же высоту, что и в темноте, и фото-э. д. с. будет равна нулю.

Если фотопреобразователь замкнут на какое-то конечное сопротивление R_n , то часть разделенных переходом избыточных носителей

заряда затратит свою энергию на снижение потенциального барьера р-п-перехода, т. е. на создание напряжения U_n , а оставшаяся часть избыточных носителей создаст ток I_n через нагрузку.

Фото-э.д.с. или напряжение холостого хода описывается формулой:

$$U_{x.x.} = E_\phi = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \left(1 + \frac{I_{св}}{I_{н.т}}\right), \quad (1.11)$$

Если фотоэлектрический преобразователь замкнут на сопротивление R_n :

$$U_{x.x.} = E_\phi = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \left(1 + \frac{I_{св} - I_n}{I_{н.т}}\right), \quad (1.12)$$

где $U_{x.x.}$ – напряжение холостого хода; E_ϕ – фото э.д.с.; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/°С – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд; $I_{св}$ – ток, генерируемый преобразователем при его освещении; $I_{н.т}$ – алгебраическая сумма электронного и дырочного токов неосновных носителей через р-п-переход в темноте; I_n – ток, текущий через сопротивление R_n .

Наконец, на рис.1.2,б схематически представлен режим короткого замыкания. Никакой разности потенциалов между п- и р-областями при этом не возникает. Все возникшие под действием света избыточные неосновные носители тока, которые дошли до р-п-перехода, разделяются им, превращаясь в избыточные основные носители. Равновесие избыточных носителей достигается за счет протекания во внешней цепи тока короткого замыкания $I_{к.з.}$ [5, 6].

1.2. Классификация солнечных элементов

Солнечные элементы можно классифицировать по интенсивности собирания света, по химическому составу, толщине и кристаллической структуре слоев, количеству совмещенных на одной подложке элементов и т. д.

По интенсивности собирания света солнечные элементы разделяются на единичные и концентраторные. Единичные солнечные элементы не имеют специальных устройств для собирания света и поглощают только то количество светового потока, которое падает на занимаемую ими площадь поверхности. Концентраторные солнечные элементы имеют специальные концентрирующие световые устройства (линзы или зеркала), которые позволяют увеличивать плотность светового потока на поверхности элементов в несколько раз. Как правило, концентраторные элементы изготавливаются из дорогих светопоглощающих материалов с наилучшими показателями фотовольтаического преобразования света. В обозначении таких солнечных элементов обязательно указывается коэффициент собирания света, измеряемый в солнцах (suns). Коэффициент собирания показывает, во сколько раз увеличится плотность потока падающего на солнечный элемент излучения после его оптического собирания концентрирующими системами.

По кристаллическому составу поглощающего материала солнечные элементы подразделяются на монокристаллические, мульткристаллические, поликристаллические, микрокристаллические, нанокристаллические. Монокристаллические солнечные элементы представляют собой солнечные элементы с поглотителем в виде цельного кристалла полупроводникового вещества. Мульти-, поли-, микро- и нанокристаллические солнечные элементы имеют в качестве поглощающего вещества смесь полупроводниковых кристаллитов с различной ориентацией, структурой и формой, размер которых и определяет тип солнечного элемента. При размерах кристаллитов от 1 до 100 мм вещество называют мульткристаллическим, от 1 до 1000 мкм – поликристаллическим, менее 1 мкм – микрокристаллическим, менее 100 нм – нанокристаллическим [7, 8].

В зависимости от толщины светопоглощающего материала солнечные элементы подразделяются на тонкопленочные и толстопленочные.

Тонкопленочные солнечные элементы имеют толщину в несколько мкм, толстопленочные – в десятки или сотни мкм.

В зависимости от состава поглощающего материала солнечные элементы подразделяются на кремниевые, на основе $A^{III}B^V$ полупроводников, на основе $A^{II}B^{VI}$ (в основном CdTe), на основе $A^I B^{III} C^{VI}_2$ полупроводников и смешанные. Как правило, для удобства конструкции и повышения коэффициента полезного действия (КПД) солнечных элементов стремятся добиться поглощения света в одном из его слоев. Этот слой называют поглощающим (поглотителем). Второй полупроводник служит лишь для создания потенциального барьера и собирания генерированных светом носителей заряда. Классификация солнечных элементов по материалу поглощающего слоя является наиболее распространенной и наиболее полно охватывает физико-химические аспекты их получения, поэтому целесообразно выбрать ее в качестве базовой для дальнейшего обзора солнечных элементов [4, 9].

1.2.1. Солнечные элементы на основе кристаллического кремния.

Монокристаллические кремниевые солнечные элементы (с-Si солнечные элементы) изготавливаются из кремниевых пластин 0.3 мм (300 мкм) толщины путем их легирования соответственно донорными и акцепторными примесями, создания омических контактов (сплошного тыльного и решеточного лицевого) и текстурирования (направленного химического травления поверхности) для придания антиотражающих свойств. Существуют несколько типов конструкции монокристаллических и тонкопленочных солнечных элементов, отличающиеся способом формирования, структурой и расположением контактов (рис.1.4, 1.5) [10].

По состоянию на 2006 год выпуском солнечных элементов на основе монокристаллического кремния занимался ряд фирм, среди которых: SiemensSolar(Германия), Astropower(США), Solec(США), BP Solarex(США), Sharp(Япония) – с общей мощностью производства 60 МВт при средней

эффективности элементов до 22 % (рекордная эффективность составляет 24,7 %) и модулей в 10 – 15 % [11].

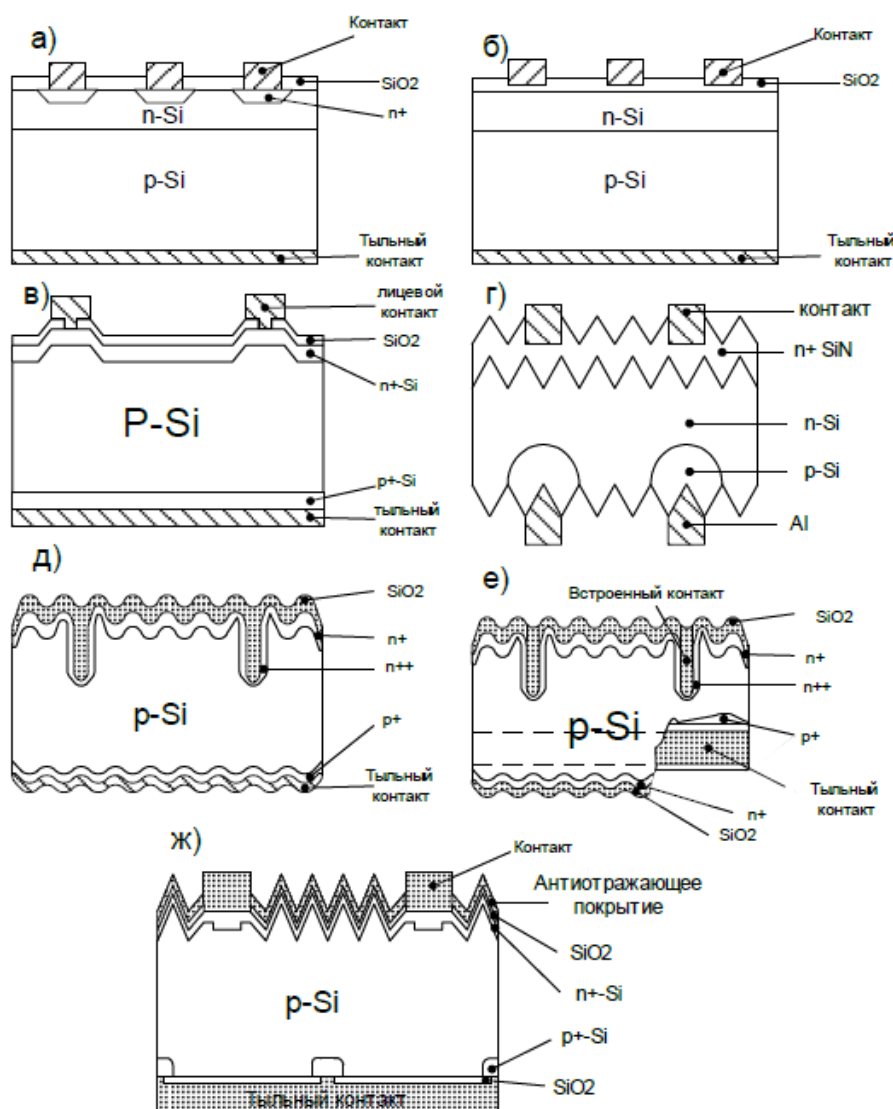


Рисунок 1.4 – Различные типы солнечных элементов на основе монокристаллического кремния: *а*– простой *p-n*-переход; *б* – металл-изолятор-*n-p*-структура (MINP); *в*– солнечный элемент с пассивированным эмиттером (PESC); *г* – двухлицевой солнечный элемент; *д* – структура с односторонним встроенным контактом (SSBS); *е*– структура с двухсторонним встроенным контактом (DSBS); *ж*– структура с пассивированным эмиттером и локально-диффузионным тыльным контактом (PERL) [1]

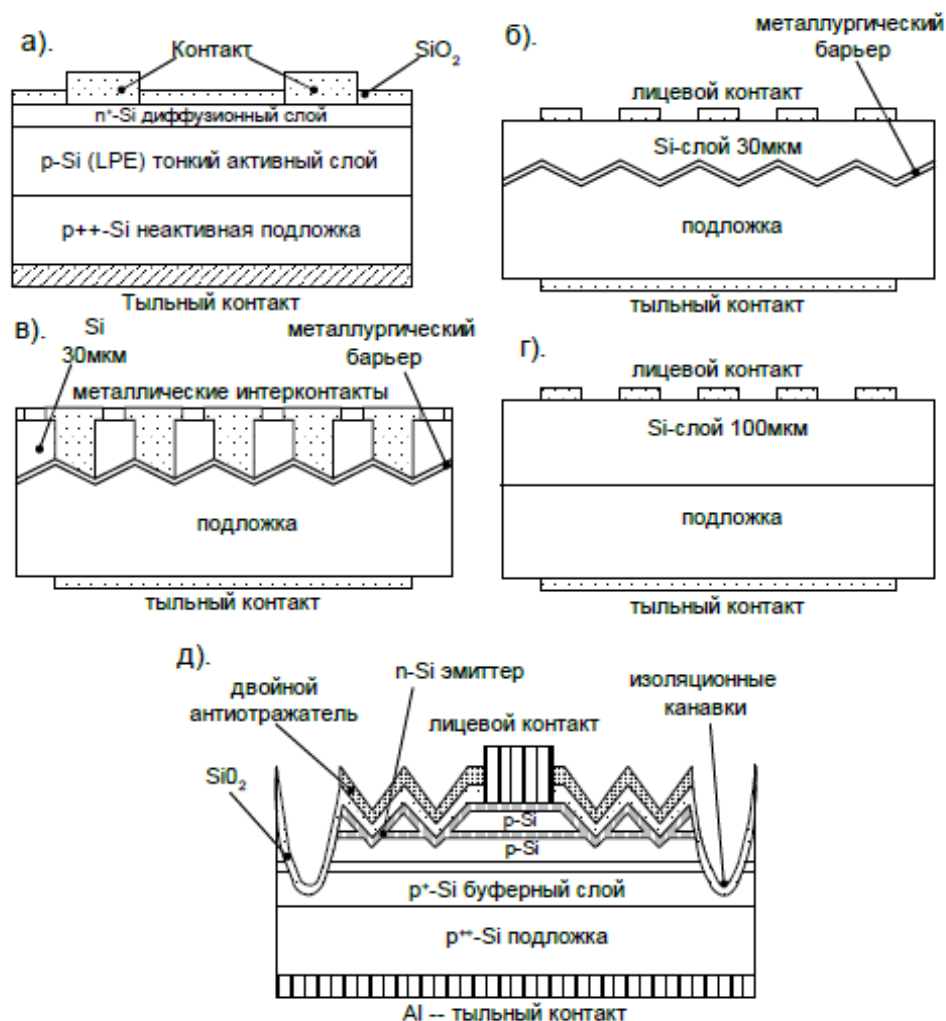


Рисунок 1.5– Структура основных типов кремниевых тонкоплёночных элементов: *a* – солнечный элемент с пассивированным эмиттером и микроканавками; *б* – солнечный элемент на плёночном ТМ кремнии; *в* – межконтактный солнечный элемент на плёночном ТМ кремнии; *г* – солнечный элемент на тонкоплёночном ТМ кремнии; *д* – тонкоплёночный многослойный солнечный элемент с опрокинуто пирамидальной поверхностью и пассивированным эмиттером [1]

Основной недостаток монокристаллических кремниевых солнечных элементов – большой расход сравнительно дорогого высокочистого кремния, большая часть которого играет роль пассивной подложки. Следует отметить, что технология производства солнечных элементов на кристаллическом кремнии находится в почти идеальном состоянии и достаточно сложно найти

пути улучшения уже существующих технологических процессов, отработанных в течении многих лет в рамках производства микроэлектронных устройств.

Кроме того, достаточно хорошо разработана теория фотогальванических преобразований в монокристалле и на ее основе созданы компьютерные программы оптимизации параметров монокристаллических солнечных элементов на основе кремния. Единственный путь оптимизации c-Si солнечных элементов – это удешевление исходного сырья. Для уменьшения себестоимости кремниевых солнечных элементов исследуется возможность использования в качестве поглотителя поликристаллического и мульткристаллического кремния. Мульткристаллический кремний отрезается от слитков кремния невысокой степени очистки с блочной кристаллической структурой, поэтому он более дешев, однако солнечные элементы на его основе менее эффективны по сравнению с монокристаллическим материалом.

Среди основных подходов для производства поглощающего слоя таких кремниевых элементов можно выделить направленное затвердевание, метод горячего обмена (HEM), пленочный рост при краевом питании (EFG), вытягивание при поддержке с краев (ESP), лента на ленте (RTR), лента напротив капли (RAD), низкоугольный кремниевый лист (LASS) и другие.

Ленточный кремний почти монокристаллического качества выращивается из кремниевого расплава через графитовый пуансон, либо в виде мембраны между двумя параллельно растущими ограничивающими кристаллическими дендритами, либо вырезается лазерным лучом из октагональной трубы, вытягиваемой из расплава кремния. Для уменьшения влияния активных дефектов в поликристаллических материалах используются добавки H, Li, Al, As, P. Производство солнечных элементов на основе мульткристаллического и поликристаллического кремния осуществляется рядом известных фирм Kyocera(Япония), BP Solarex(США), Photowatt (Франция), AseAmericas (США), EvergreenSolar (США) – с

суммарной мощностью производства в 70 МВт в год и средней эффективностью солнечных элементов до 18 % и модулей в 9 –12% [16]. С целью лучшего использования материала широко разрабатываются солнечные элементы с поглотителем на основе тонкопленочного кремния (tf-Si солнечные элементы), наносимого CVD (осаждение из химических паров) методом на подложки различных типов (кремний, сталь, SiO_2 и другие). Однако в силу малого коэффициента поглощения Si, выращиваемые пленки должны иметь значительную толщину (до 47 мкм, что только на порядок ниже, чем у монокристаллических элементов). При этом уменьшение толщины поглощающей пленки отражается на КПД солнечного элемента. Существует несколько типов конструкции для солнечных элементов на основе тонкопленочного кремния, основные из них представлены на рис.1.5. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых солнечных элементов представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Солнечные элементы на основе кремния [11]

Материал	S, см ²	U _{х.х.} , мВ	I _{к.з.} , мА/с м ²	FF, %	КПД, %	Производитель
c-Si	4,00	709	40,9	82,7	24,0	UNSW (Австралия)
c-Si	45,7	694	39,4	78,1	21,6	UNSW (Австралия)
mc-Si	1,00	636	36,5	80,4	18,6	Georgia Tech. (США)
mc-Si	100	610	36,5	77,7	17,2	Sharp (Япония)
tf-Si	240	582	27,4	76,5	12,2	Astro Power (США)
tf-Si	4,04	699	37,9	81,1	21,1	UNSW (Австралия)
a-Si:H	1,06	864	16,6	71,7	10,3	Chronar(США)
a-Si:H	1,00	887	19,4	74,1	12,7	Sanyo (Япония)

1.2.2. Тонкоплёночные солнечные элементы на основе аморфного кремния. Аморфные солнечные элементы используют в качестве поглощающего слоя аморфные вещества, обладающие только ближней упорядоченностью структуры. Идеальным аморфным материалом для использования в качестве поглотителя является a-Si (аморфный кремний). Значение его запрещенной зоны может быть изменено путем введения примеси водорода (гидрогенизации). Аморфный кремний, легированный водородом (a-Si:H), является основой аморфных солнечных элементов. Иногда помимо водорода в поглощающем аморфном слое используются также добавки германия (a-SiGe:H).

В качестве рабочего перехода для a-Si солнечных элементов могут использоваться барьер Шоттки, МДП-структура, p-i-n-структура. На рис. 1.6 показаны различные варианты конструкции таких солнечных элементов.

Аморфные кремниевые солнечные элементы с p-i-n-структурой сейчас применяются в самых различных областях благодаря возможности их изготовления на металлической фольге, например из нержавеющей стали, и полимерных пленках, снабженных металлическим покрытием. Использование таких подложек совместимо с технологией массового производства гибких солнечных элементов. Поэтому элементы данного типа относятся к наиболее перспективным преобразователям солнечной энергии ближайшего будущего. Основной проблемой, связанной с a-Si солнечными элементами, является их сильная деградация при облучении солнечным светом, что обусловлено эффектом Стейблера-Вронского. Данный эффект заключается в возникновении метастабильных дефектов в аморфном кремнии при воздействии на него солнечным светом, что обусловлено трансформацией электронных состояний вблизи валентной зоны и формированием соответствующих “колебательных связей (dangling bonds)”, на что аккумулируется некоторая часть энергии поглощенного света. Поэтому при рассмотрении a-Si солнечных элементов обычно оперируют не начальными, а стабилизированными характеристиками, измеряемыми после

выдержки солнечного элемента под воздействием солнечного излучения в течении не менее чем 10^3 часов.

Производство a-Si солнечных элементов находится уже на достаточно высоком технологическом уровне. В качестве основного технологического процесса используется тонкопленочная технология плазменно-поддерживаемого осаждения химических паров из кремний и германий содержащих смесей (SiH_4 , Si_2H_6 , GeH_4).

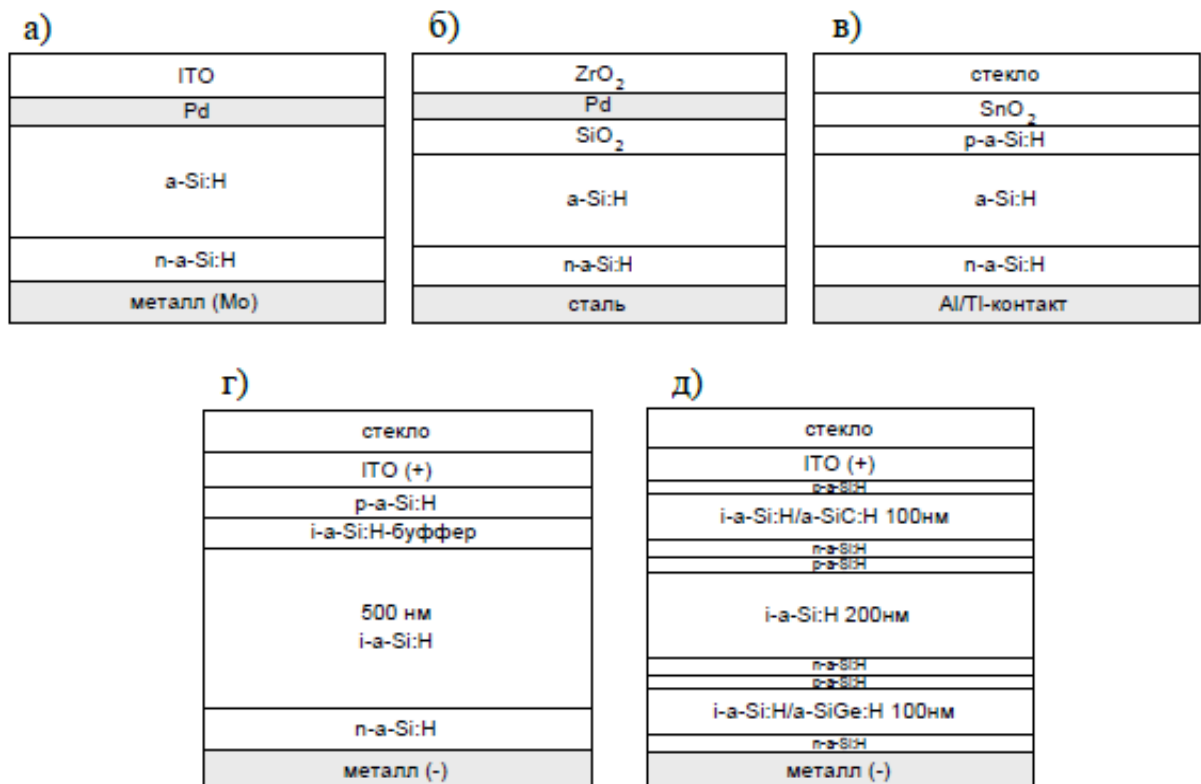


Рисунок 1.6 – Солнечные элементы на основе аморфного кремния: а – барьер Шоттки; б – МДП (MUS) – структура; в – p-i-n-структура; г – p-i-n-структура с буферным слоем (однопереходный элемент); д – трехпереходный элемент (3 p-i-n-структуры с последовательным соединением) [1]

По состоянию на 2005 год годовое производство a-Si солнечных элементов и модулей составило более 19 МВт, основная часть которого приходится на фирмы USSC (США), BP Solarex (США), Cannon (США), Sanyo (Япония). При средней эффективности солнечных элементов до 13 % и модулей до 10 % [11]. Основные характеристики некоторых солнечных

элементов на основе кремния (монокристаллического c-Si, микрокристаллического mc-Si, тонкопленочного tf-Si и аморфного a-Si) представлены в табл. 1.1.

В целом a-Si является достаточно перспективным материалом для солнечных элементов с относительно высоким КПД, низкой себестоимостью и малым расходом материала за счет значительно меньшей толщины поглощающего слоя, чем у остальных солнечных элементов на основе кремния.

Единственная и, пожалуй, главная проблема: деградация a-Si в процессе эксплуатации, что в значительной степени снижает КПД солнечных элементов и не позволяет применять их при наличии сильных ионизирующих излучений (например, в космосе). Кроме того, отработанность технологических процессов нанесения a-Si оставляет открытым для рационализации исключительно конструктивные особенности аморфных солнечных элементов (введение новых слоев и переходов, легирование и т. п.). При этом повышение КПД сказывается на себестоимости элемента за счет введения дополнительных технологических операций для нанесения новых слоев.

1.2.3. Фотопреобразователи на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. $A^{III}B^V$ полупроводниковые соединения такие, как GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP обладают почти идеальными характеристиками для фотовольтаического преобразования солнечного света. Единственным ограничением для их широкомасштабного применения в качестве поглощающих материалов в солнечных элементах является высокая себестоимость. На основе этого класса материалов формируются как однопереходные, так и многопереходные солнечные элементы (рис.1.7).

Поглощающие слои $A^{III}B^V$ полупроводников обычно выращиваются осаждением металлоорганических паров (MOCVD). Данный процесс обеспечивает хорошую управляемость и воспроизводимость для производства высокоэффективных элементов большой площади.

Предпринимаются попытки нанесения $A^{III}B^V$ полупроводников методом эпитаксии молекулярных пучков (MBE) и раскола от боковой эпитаксиальной пленочной технологии (CLEEF). Как правило, наращивание идет на GaAs подложку. Для оптимизации параметров солнечных элементов используется широкий спектр $A^{III}B^V$ полупроводниковых соединений в различных комбинациях, но наиболее часто используются GaAs и InP. В нанесенные пленки возможно введение примесей других III-валентных металлов.

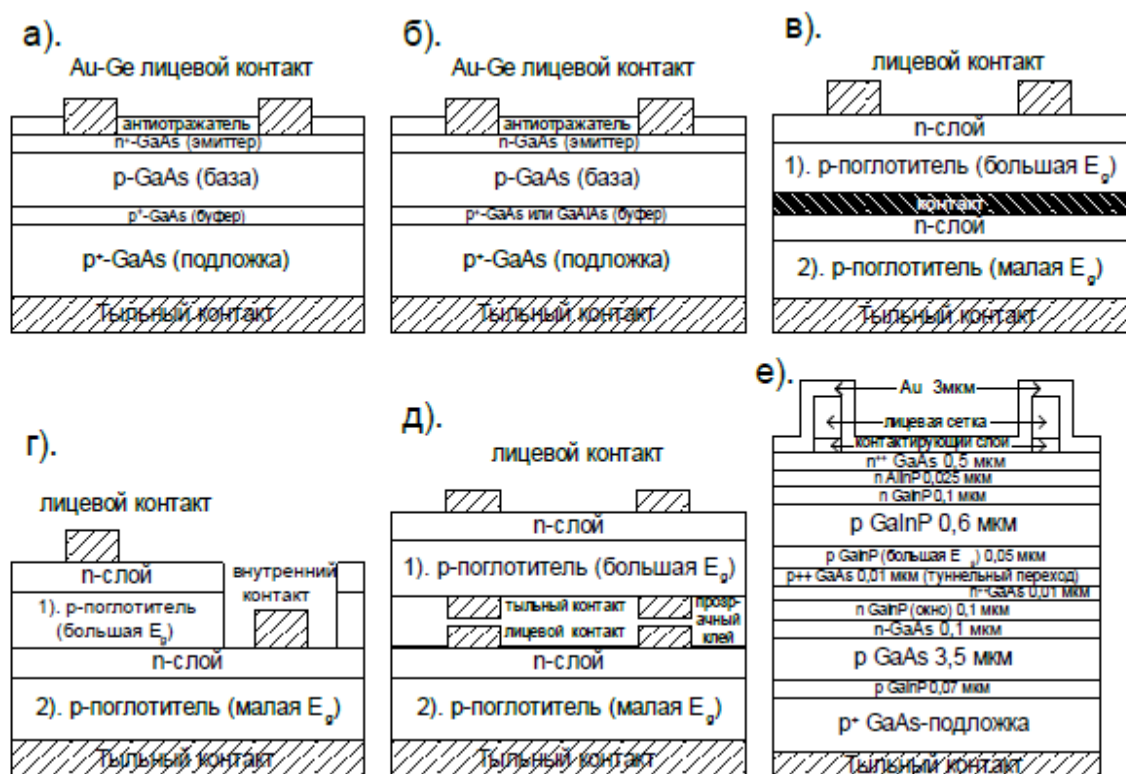


Рисунок 1.7 – Типы конструкции солнечных элементов на основе $A^{III}B^V$ полупроводников: *а*–с гомогенным p-n-переходом; *б*–с гетерогенным p-n-переходом; *в*–двухпереходный с двумя выводами; *г*–двухпереходный с тремя выводами; *д*–двухпереходный с четырьмя выводами; *е*–гетерогенный с GaAs/GaInP-переходом [1]

Солнечные элементы на основе $A^{III}B^V$ полупроводников имеют толщину до 210 мкм, что существенно увеличивает расход материала по сравнению с тонкопленочными солнечными элементами. Для компенсации

повышенной себестоимости стремятся максимально увеличить КПД этих солнечных элементов за счет создания многопереходных устройств, где комбинируются поглотители с большими и малыми значениями ширины запрещенной зоны, и применения концентраторных систем из линз или зеркал. Тем не менее, несмотря на достаточно высокий КПД, $A^{III}B^V$ солнечные элементы не нашли широкого применения в наземных условиях, так как они не выдерживают конкуренции с кристаллическими и аморфными кремниевыми солнечными элементами из-за высокой цены. Сведения о некоторых $A^{III}B^V$ солнечных элементах приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Солнечные элементы на основе $A^{III}B^V$ полупроводников [11]

Материал	S, см ²	U _{х.х.} , мВ	I _{к.з.} , мА/см ²	FF, %	КПД, %	Производитель
GaAlAs-GaAs	4,00	1035	27,57	85,3	24,3	Stanford Univ.(США)
GaAs	4,00	1011	27,55	83,8	23,3	Sunpower (США)
GaAs	16,00	4034	6,55	79,6	21,0	Kopin (Гонконг)
GaAlAs-GaAs	0,25	1029	27,89	86,4	24,8	Spire (США)
GaAs-Ge	0,25	1190	23,8	84,9	24,1	Spire (США)
In-P	4,02	878	29,29	85,4	21,9	Spire (США)
GaInP-GaAs	0,25	1049	28,5	84,4	25,3	NREL(США)

В производстве $A^{III}B^V$ солнечных элементов участвуют фирмы PVI, Amonix, Entech (Тайвань), Spectrolat (США), Sunpower (США). Их космические солнечные элементы демонстрируют среднюю эффективность в 30 %, а модули до 17 %, что является наилучшим показателем среди всех фотогальванических полупроводниковых преобразователей света. В силу хорошей изученности $A^{III}B^V$ полупроводников и методов их получения вряд ли можно ожидать ощутимого прорыва в технологии производства

$A^{III}B^V$ солнечных элементов. Для повышения КПД $A^{III}B^V$ солнечных элементов и, соответственно, понижения себестоимости электрической энергии необходимы изменения в конструкции (введение новых слоев), что неизбежно приводит к усложнению технологии производства и повышению производственных затрат [1].

1.3. Основные параметры и характеристики солнечного элемента

Для описания солнечных элементов применяется набор специальных параметров и характеристик, позволяющий производить сравнительную оценку солнечных элементов различного типа. К специальным характеристикам солнечного элемента относятся вольт-амперная (ВАХ) и спектральная характеристики. К специальным параметрам солнечного элемента относятся КПД (эффективность), FF (фактор заполнения), $U_{x.x.}$ (напряжение холостого хода), $I_{к.з.}$ (ток короткого замыкания) или $J_{к.з.}$ (плотность тока короткого замыкания).

Вольт-амперная характеристика солнечного элемента показывает зависимость выходного тока солнечного элемента от напряжения на его выводах. При изменении величины светового потока, падающего на солнечный элемент, его ВАХ изменяется. Поэтому для получения достоверных значений стремятся во всех измерениях поддерживать $\Phi_0 = 10^3$ Вт/м², при заданном спектральном составе падающего света, то есть стремятся добиться стандартных условий измерения, при которых каждый из тестируемых образцов находился бы в одинаковом состоянии.

Спектральная характеристика (спектральный отклик) представляет собой зависимость величины квантовой эффективности (значения эффективности солнечного элемента при облучении его монохроматическим светом на определенной длине волны) от длины волны падающего излучения. При измерении спектрального отклика также необходимо придерживаться определенных стандартных условий измерения.

Эффективность (КПД) солнечных элементов показывает, какую часть (в процентном отношении) солнечной энергии падающего на него света он может превратить в электричество. Различают КПД по активной площади поверхности и КПД по общей площади поверхности:

$$\eta_{\text{акт}} = \frac{P_{\text{эл}}}{S_{\text{акт}} \cdot \Phi_0}, \quad (1.13)$$

$$\eta_{\text{общ}} = \frac{P_{\text{эл}}}{S_{\text{общ}} \cdot \Phi_0}, \quad (1.14)$$

где $P_{\text{эл}}$ – электрическая мощность, вырабатываемая солнечным элементом при облучении; Φ_0 – плотность потока падающего на солнечный элемент света; $S_{\text{акт}}$ и $S_{\text{общ}}$ – площади активной (доступной свету) и общей (включающей как поверхность, доступную свету, так и участки поверхности, затенённые электродной сеткой или скрайбированные от поглощающего слоя) поверхности солнечного элемента.

Если не указан тип КПД солнечного элемента, то, как правило, речь идет об КПД по общей поверхности (1.14).

Напряжение холостого хода ($U_{\text{х.х.}}$) – это максимальное напряжение, возникающее на разомкнутых выводах солнечного элемента при его облучении солнечным светом. Измеряется в В или мВ. Может быть найдено как при прямом измерении, так и определено из вольт-амперной характеристики.

Ток короткого замыкания ($I_{\text{к.з.}}$) – это максимальный ток, протекающий через выводы солнечного элемента при их коротком замыкании. Измеряется в мА. Плотность тока короткого замыкания определяется как отношение тока короткого замыкания к площади поверхности солнечного элемента:

$$J_{\text{к.з.}} = \frac{I_{\text{к.з.}}}{S_{\text{акт}}}. \quad (1.15)$$

Однако в силу сложности определения $S_{\text{акт}}$ в формуле (1.15) чаще используют $S_{\text{общ}}$ (общую плотность поверхности солнечного элемента).

Фактор заполнения (FF) показывает, какая часть мощности, вырабатываемой солнечным элементом, используется в нагрузке. Значение фактора заполнения определяется выбором режима работы солнечного элемента, то есть значениями тока протекающего через нагрузку $I_{раб}$ и напряжения солнечного элемента $U_{раб}$ в рабочем режиме. Значение FF может быть найдено как отношение мощности на нагрузке, подключенной к выводам солнечного элемента, к полной электрической мощности, вырабатываемой солнечным элементом:

$$FF = \frac{I_{раб} \cdot U_{раб}}{\int\limits_0^{U_{х.х.}} I(U) dU}, \quad (1.16)$$

где $I_{раб}$ – ток, протекающий через нагрузку в рабочем режиме; $U_{раб}$ – рабочее напряжение солнечного элемента; $I(U)$ – вольт-амперная характеристика солнечного элемента.

Фактор заполнения измеряется в % и варьируется от 50 до 85 % для различных типов солнечных элементов. Как правило, в обзорах указывается также площадь поверхности солнечного элемента. Общая площадь иногда задается в виде $S=a \cdot b$, где a – длина, b – ширина солнечного элемента в см^2 . Для концентраторных элементов в обязательном порядке задается коэффициент собирания света (от нескольких до 100 и более солнц).

Модули характеризуются тем же набором параметров и характеристик, что и солнечные элементы. Однако у них, как правило, $U_{х.х.}$ и $I_{к.з.}$ на порядок больше, чем для солнечных элементов, и задаются соответственно в В и А. Площадь солнечных модулей составляет от 50 до 10000 см^2 (у элементов в большинстве случаев $S=1 \text{ см}^2$). Для солнечных модулей часто указывается номинальная выходная мощность в Вт и число элементов в модуле [2, 12].

2. АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПОТЕРЬ В ФЭП И ОСНОВНЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ИХ УМЕНЬШЕНИЯ

2.1. Влияние факторов, снижающих КПД идеального ФЭП

Солнечный фотоэлемент преобразует только часть падающей на него энергии излучения в электрическую энергию, выделяющуюся в сопротивлении нагрузки. Остальная часть энергии теряется в результате ряда явлений, происходящих во время преобразования энергии.

Все виды потерь энергии в солнечном фотоэлементе можно разделить на две группы. К первой группе относятся потери энергии в тех процессах, когда преобразуемая энергия имеет еще вид лучистой энергии. Эти потери можно назвать световыми потерями. Ко второй группе относятся потери энергии электронов и дырок, генерированных в результате поглощения излучения, происходящие во время их движения внутри полупроводника [13].

Световые потери получаются из-за: 1) отражения падающего излучения от поверхности преобразователя; 2) фотоэлектрически неактивного поглощения фотонов в рабочем веществе преобразователя, т. е. поглощения фотонов без образования в полупроводнике пары электрон – дырка; 3) прохождения некоторого количества фотонов до заднего (тыльного) электрода и поглощения в нем.

Потери энергии электронов и дырок при их движении внутри преобразователя происходят за счет следующих процессов: 1) рекомбинации созданных светом пар, сопровождающейся передачей энергии решетке; 2) утечки фотоэлектронов и фотодырок через шунтирующее сопротивление $R_{ш}$; 3) потери энергии фотоэлектронами или фотодырками при их столкновении с атомами решетки (переход в пределах одной и той же зоны на нижележащие

уровни); 4) прохождения фотоэлектронов и фотодырок через последовательное сопротивление преобразователя R_n .

Рекомбинация образованных светом пар и утечка через шунтирующее сопротивление составляют потери по току и определяют, какая часть созданных светом носителей доходит до р-п-перехода, создавая ток через сопротивление нагрузки.

Потеря энергии фотоэлектронов (или фотодырок) при столкновении с атомами решетки и прохождение их через последовательное сопротивление дают потери по напряжению. Потери по напряжению показывают, какая часть (в среднем) энергии, переданная электрону (дырке) от фотона, теряется бесполезно [14].

На рис. 2.1. показано распределение потерь для кремниевого фотоэлемента, работающего в оптимальных условиях.

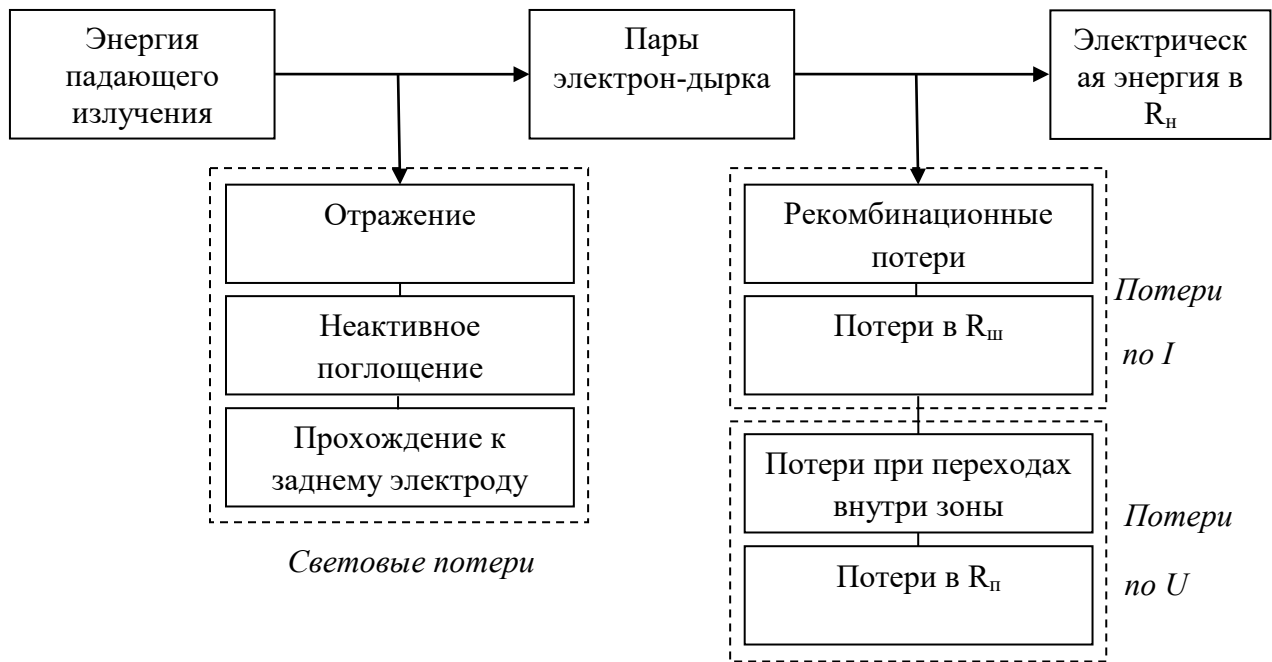


Рисунок 2.1 – Схема распределения потерь энергии в кремниевом фотопреобразователе

2.1.1. Световые потери. Первым явлением, вызывающим потерю падающей энергии, является отражение излучения от поверхности

полупроводника. Отражение в значительной мере определяется состоянием поверхности, а также зависит от физических параметров полупроводника.

Коэффициент отражения кремния достаточно высок и примерно равен 30 %. Потери на отражение можно уменьшить, применяя различного рода просветляющие слои, подобные слоям на объективах фотоаппаратов. Это позволяет уменьшить отражение в видимой части спектра до 6 – 9 %.

В соответствии с опытными данными отражение для кремния в видимой области составляет около 40 %. Во время образования диффузионного р-п-перехода можно однако, на поверхности кремния создать соответствующий слой двуокиси кремния, обладающей просветляющими свойствами. Благодаря этому потери в кремнии, обусловленные отражением, могут в настоящее время быть сведены к минимуму.

Часть энергии излучения, падающего на фотопреобразователь, теряется за счет поглощения в теле полупроводника, не связанного с образованием пар носителей тока, т. е. превращается в тепло. Энергия всей длинноволновой (неактивной) части солнечного спектра, соответствующей квантам с энергией, менее 1,12 эВ, в спектре солнечного излучения составляет 12 – 20 %. С учетом потерь на отражение активной части спектра световые потери составят не менее 26 – 30 % падающей энергии [13].

Необходимо подчеркнуть, что очень тщательно отполированная поверхность кремниевых пластинок перед диффузией, применяемая для получения максимально плоского перехода, способствует увеличению отражения излучения.

Часть излучения, которая не подвергается отражению и проникает в глубь полупроводника, поглощается в нем. Остальная же часть излучения проходит через всю толщину пластинки и бесполезно поглощается задним металлическим электродом.

Количество энергии, теряемой путем поглощения в заднем электроде, определяется коэффициентом поглощения излучения и толщиной полупроводниковой пластинки, в которой выполнен р-п-переход. Обычно до

заднего электрода доходит очень малая часть излучения в длинноволновой части спектра [13].

2.1.2. Потери по току. Рекомбинационные потери. Не все неосновные носители тока, созданные светом в толще полупроводника, будут участвовать в образовании тока в нагрузке. Часть из них рекомбинирует с основными носителями в объеме или на поверхности. Это обстоятельство учитывается введением коэффициента α , характеризующего эффективность разделения пар.

Величина α представляет собой отношение экспериментально измеренного тока короткого замыкания (т. е. общего числа носителей тока, проходящих во внешнюю цепь) к полному числу носителей тока, генерируемых в единицу времени в полупроводнике.

Эффективность разделения пар зависит от ряда факторов: 1) коэффициента поглощения света в полупроводнике; 2) соотношения между глубиной залегания р-п-перехода и размером области, в которой происходит образование пар; 3) ширины самого р-п-перехода; 4) длины диффузионного смещения носителей тока; 5) скорости поверхностной рекомбинации, зависящей от состояния рабочей поверхности.

Для снижения потерь на рекомбинацию необходимо, чтобы переход отстоял от области, где образуются пары, на расстоянии, меньшем, чем длина диффузионного смещения. Кроме того, следует свести до минимума скорость поверхностной рекомбинации, которая может заметно снизить КПД фотоэлемента [13].

Шунтирующее сопротивление. $R_{ш}$ оказывает на работу преобразователя значительно меньшее влияние, чем R_n . Обычно величина $R_{ш}$ превышает 1000 Ом. Но даже при $R_{ш} = 100$ Ом потери тока, обусловленные этим сопротивлением, составляют 1 % генерируемого тока и потеря в снимаемой мощности незначительна. Причиной уменьшения величины обычно являются различные посторонние включения, которые по тем или

иным причинам остались в процессе производства на поверхности фотоэлемента у мест выхода р-п-перехода наружу.

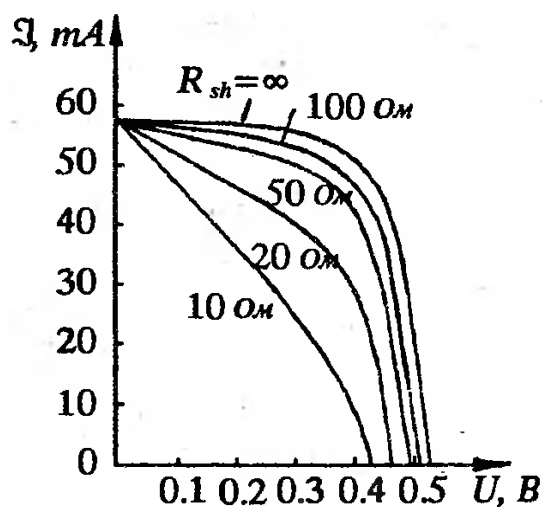


Рисунок 2.2 – Влияние величины шунтирующего сопротивления на форму вольт-амперной характеристики [11]

Из рис.2.2 видно, что шунтирующее сопротивление, даже столь малое, как 100 Ом, слабо сказывается на виде характеристики. Небольшое же последовательное сопротивление R_n (порядка нескольких Ом) может резко изменить вольт-амперную характеристику в сторону ее ухудшения.

2.1.3. Потери по напряжению. Потеря энергии фотоэлектронов (или фотодырок) при столкновении с атомами решетки и прохождение их через последовательное сопротивление дают потери по напряжению. Потери по напряжению показывают, какая часть (в среднем) энергии, переданная электрону (дырке) от фотона, теряется бесполезно.

Последовательное сопротивление фотопреобразователя R_n является фактором, в значительной степени определяющим его качество.

Последовательное сопротивление учитывает наличие распределенных сопротивлений базы, эмиттера и контактных переходов [13].

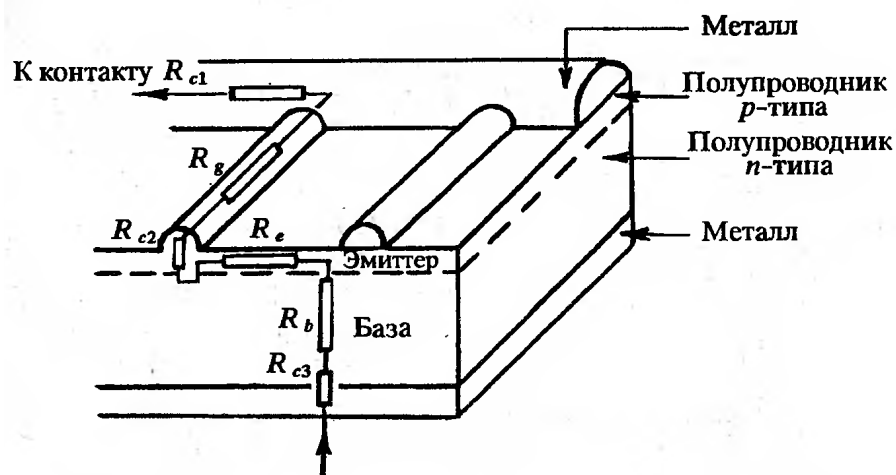


Рисунок 2.3 – Локализация в фотоэлементе последовательно включенных сопротивлений [1]

Падение напряжения на последовательном сопротивлении вызывает, существенное изменение вольт-амперной характеристики.

На рис. 2.4 представлены вольт-амперные характеристики фотоэлемента при разных значениях последовательного сопротивления.

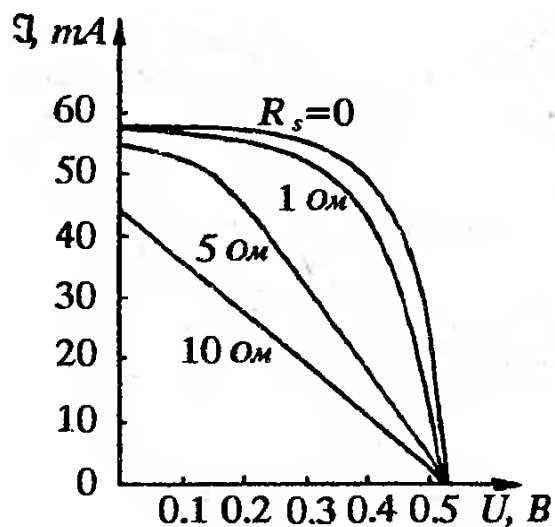


Рисунок 2.4 – Влияние величины последовательного сопротивления на форму вольт-амперной характеристики [1]

Увеличение последовательного сопротивления R_n от 0 до 5 Ом вызывает уменьшение мощности более чем на 70 %. На рис. 2.5 приведена

непосредственная зависимость выходной мощности от величины последовательного сопротивления фотоэлемента.

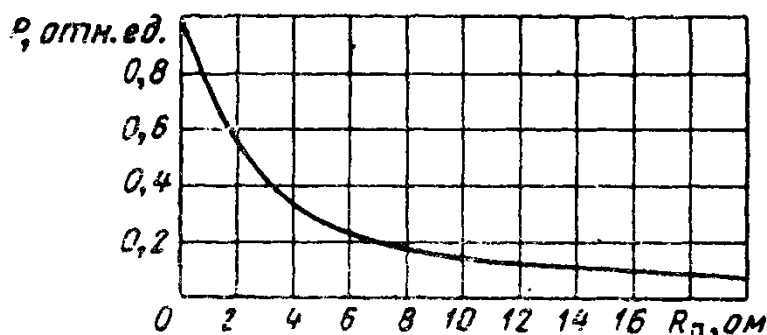


Рисунок 2.5 – Зависимость выходной мощности P фотоэлемента от его последовательного сопротивления R_n [13]

На величину последовательного сопротивления фотопреобразователя в значительной степени влияют конструкция и расположение верхнего электрода. Последний должен быть расположен так, чтобы обеспечить минимальный путь для носителей тока в тонком диффундированном слое. С этой целью у фотопреобразователей больших размеров на рабочую поверхность наносят дополнительные токоотводы, соединенные с основным верхним электродом. Верхний электрод стремятся расположить таким образом, чтобы, обеспечив наиболее выгодные условия протекания тока, занять под контакт как можно меньшую рабочую поверхность фотопреобразователя [14].

2.2. Способы повышения эффективности солнечного элемента

2.2.1. Влияние геометрических параметров ФЭП. Установив в предыдущем разделе, что последовательное сопротивление фотоэлемента является основным фактором, понижающим его КПД, рассмотрим более подробно зависимость этого сопротивления от конструкции и технологии изготовления солнечного фотоэлемента.

Имеются три составляющие последовательного сопротивления фотоэлемента, а именно: последовательное сопротивление базы, сопротивление контактов металл – полупроводник и продольное сопротивление диффузионного слоя.

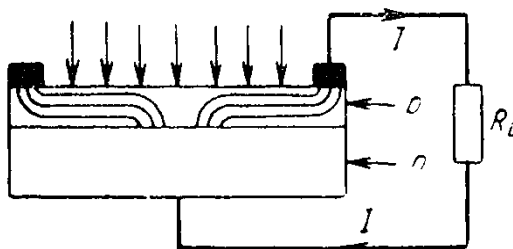


Рисунок 2.6 – Направление протекания тока в диффузионном слое с кольцевым контактом [13]

Сопротивление диффузионного слоя зависит от его параметров, а также от размеров и формы контакта на нем. Этот контакт может быть выполнен в виде полупрозрачного слоя металла, нанесенного на всю освещаемую поверхность, или в виде непрозрачного металлического кольца на краю освещаемой поверхности. В первом случае получается значительно меньшее сопротивление, чем во втором, однако в этом случае появляются дополнительные потери мощности падающего излучения в результате поглощения в полупрозрачном слое. Количество поглощенной мощности может быть определено по известной зависимости $1 - \exp(-\alpha\omega)$, где α является коэффициентом поглощения, а ω – толщиной слоя. Если в качестве полупрозрачного электрода использован, например, слой золота толщиной $\omega = 5 \cdot 10^{-5}$ мкм, то для излучения с длиной волны $\lambda = 0,546$ мкм, для которой коэффициент поглощения золота составляет $\alpha = 8 \cdot 10^5$ см⁻¹, будет поглощено около 60 % падающей мощности [13].

Если электрод выполнен в виде узкого металлического кольца, то тогда ток течет вдоль тонкого слоя перехода в направлении этого кольца, как это показано на рис. 2.6. В этом случае для получения меньшего последовательного сопротивления при сохранении постоянной площади

фотоэлемента фотоэлемент необходимо выполнять в виде прямоугольника, а не в виде квадрата или круга. При продолговатой форме фотоэлемента длина пути тока вдоль тонкого слоя является более короткой.

Промежуточным способом выполнения контакта к освещенной стороне перехода является непрозрачная металлическая сетка. Этот способ выполнения является неизбежным в тех случаях, когда диффузионный слой перехода тоньше 1 мкм. Например, сопротивление перехода площадью 2 см^2 и с толщиной диффузионного слоя 0,6 мкм в случае выполнения контакта в виде 5 тонких линий составляет 0,1 – 0,05 от величины сопротивления фотоэлемента с токоотводом в виде кольца. Нечувствительная поверхность, закрытая сеткой, составляет только 5 % общей площади фотоэлемента. Нечувствительная поверхность, закрытая сеткой, составляет только 5 % общей площади фотоэлемента.

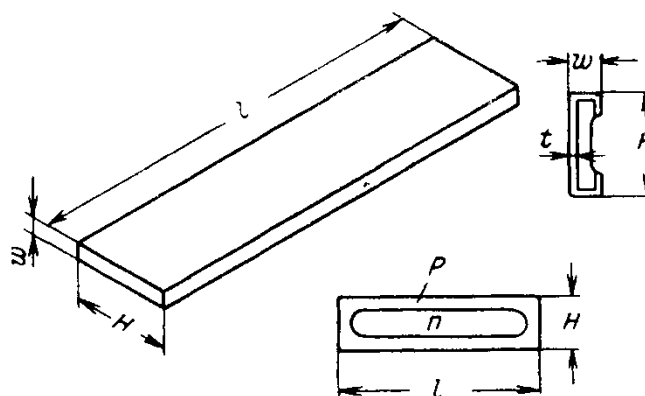


Рисунок 2.7 – Конструкция продолговатого фотоэлемента [13]

Рассмотрим зависимость последовательного сопротивления, выходной мощности и КПД кремниевого фотоэлемента с продолговатой формой от его геометрических размеров. Конструкция такого фотоэлемента представлена на рис. 2.7.

Длина и ширина фотоэлемента ограничиваются размерами монокристаллов. В качестве предельных размеров необходимо признать $l = 6 \text{ см}$ и $H = 1,5 \text{ см}$. Толщина w должна быть небольшой, чтобы последовательное сопротивление пластинки было возможно меньшим. Этот

параметр не является, однако, критическим, так как при толщине пластинки порядка 1 мм можно получить сопротивление этой части элемента порядка 0,1 Ом.

Наиболее критичным геометрическим параметром фотоэлемента является толщина диффузионного слоя. Практически все пары электрон – дырка генерируются на расстоянии порядка 1 мкм от поверхности. В связи с этим толщина t должна соответствовать двум противоречивым условиям: должна быть большой, чтобы уменьшить сопротивление вдоль слоя, а с другой стороны, должна быть возможно меньшей, чтобы увеличить коэффициент разделения генерированных пар. Можно показать, что сопротивление диффузионного слоя для конструкции, представленной на рис. 2.7, составляет:

$$R_n = \frac{\rho H}{4tl}, \quad (2.1)$$

Приняв определенные постоянные величины физических параметров, в работе [13] проанализировано зависимость выходной мощности фотоэлемента от его геометрических размеров. Полученное при этом выражение для выходной мощности фотоэлемента имеет вид:

$$P = -0,025I \ln \left[\frac{I + 0,03Hl \exp(-10^3 t)}{10^{-10} Ht} + 1 \right] - I^2 \frac{\rho H}{4tl}. \quad (2.2)$$

Первое слагаемое этого уравнения соответствует всей мощности, вырабатываемой излучением, в то время как второе слагаемое определяет потери мощности слое р-типа. Уравнение (2.2) показывает, что с целью уменьшения этих потерь следует применять возможно большее l и возможно меньшее H , что подтверждает изложенные выше рассуждения относительно оптимальной формы фотоэлемента [13].

Приняв $l = 5$ см и $H = 1$ см, а также удельное сопротивление диффузионного слоя $\rho = 0,002$ Ом·см, рассчитана зависимость максимальной мощности от толщины диффузионного слоя. Результаты этих расчетов в графической форме представлены на рис. 2.8. Верхняя кривая выражает

выходную мощность, определяемую первым слагаемым уравнения (2.2), т. е. при допущении $R_n = 0$. Нижняя кривая дает выходную мощность с учетом влияния сопротивления диффузионного слоя. Разность между этими двумя кривыми представляет мощность, теряемую в диффузионном слое.

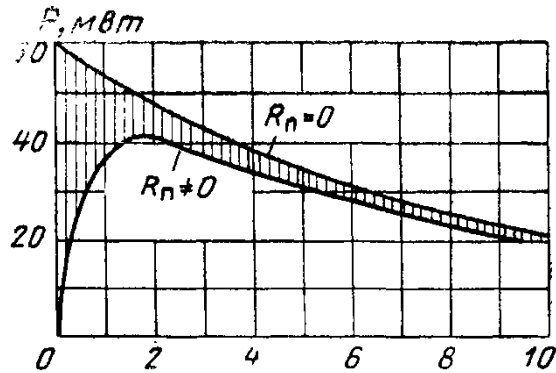


Рисунок 2.8 – Зависимость выходной мощности P фотоэлемента и потерь мощности в диффузионном слое от толщины t этого слоя [13]

Поделив уравнение (2.2) на площадь фотоэлемента NI , получим выходную мощность, приходящуюся на единицу площади. Эта мощность не зависит от длины фотоэлемента, но уменьшается пропорционально квадрату ширины. Зависимость выходной мощности от ширины пластинки в графической форме представлена на рис. 2.9.

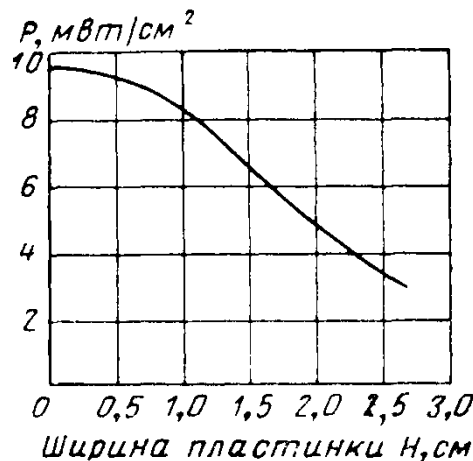


Рисунок 2.9 – Зависимость плотности выходной мощности фотоэлемента от ширины пластинки H [13]

С целью уменьшения потерь мощности в диффузионном слое, при протекании тока вдоль этого слоя в направлении к кольцеобразному токоотводу, выполненному по периметру фотоэлемента, в последнее время контакт к диффузионному слою выполняется из металлических полосок в виде гребенки, как это показано на рис. 2.10.

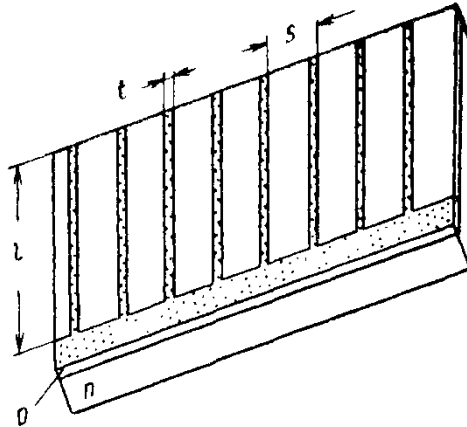


Рисунок 2.10 – Конструкция фотоэлемента с контактом к диффузионному слою, выполненным в виде гребенки [13]

Таким способом при произвольной ширине фотоэлементов можно в любой степени ограничивать длину линий тока вдоль диффузионного слоя. Для такого гребенчатого токоотвода существуют оптимальные ширина полосок t и расстояние между ними s , которые определяются следующими выражениями:

$$t = 2^{5/4} \frac{\rho_m^{3/4}}{\rho^{1/2}} [C \beta j_s \exp(\beta U)]^{1/4} l^{3/2}, \quad (2.3)$$

$$s = \left[\frac{2t}{C \rho \beta j_s \exp(\beta U)} \right]^{1/3} - \frac{2t}{3}, \quad (2.4)$$

где

$$C = 1 - \frac{j_s}{j_{\text{фкз}}} [\exp(\beta U) - 1];$$

$$\beta = \frac{e}{\alpha k T};$$

где ρ_m – сопротивление квадрата металлического слоя; ρ – сопротивление квадрата диффузионного слоя; j_s – плотность тока насыщения p-n перехода; $j_{фкз}$ – плотность фототока при коротком замыкании.

Если плотность фототока при коротком замыкании $j_{фкз}$ увеличивается при возрастании плотности потока падающего излучения, то оптимальное расстояние между полосками сетки должно уменьшаться с целью предотвращения увеличения потерь мощности в диффузионном слое. Если падающая мощность значительно превышает ту величину, для которой был запроектирован токоотвод, то потери мощности быстро растут и КПД фотоэлемента уменьшается. Следовательно, КПД для данной конструкции фотоэлемента зависит от мощности падающего излучения [10].

Одним из способов повышения эффективности ФЭП является использование для их изготовления ультратонких подложек, толщина которых находится на уровне 100 мкм и меньше. Известно, что существует критическая толщина СЭ между 100 – 150 мкм, когда кремниевая кристаллическая подложка наиболее упругая и наименее ломкая. Данный эффект возникает из-за того факта, что сила, которая может сломать подложку уменьшается линейно с уменьшением толщины. Одновременно подложка становится более упругой, это происходит по тому, что минимальный радиус прогиба пластины, уменьшается квадратично с уменьшением толщины подложки. В общей разработке СЭ (производственные стандарты) уменьшение толщины подложки от 300 до 50 мкм ведет к уменьшению в эффективности СЭ с 18% до 15,5%. В основном данная зависимость вызвана из-за присутствующей тыльной рекомбинации на поверхности. Но данный эффект может быть скомпенсирован за счет улучшения пассивации задней поверхности. При обеспечении данного условия КПД солнечного элемента возрастает до 20% при 300 мкм толщины подложки. Значительные потери КПД присутствуют в СЭ с толщиной подложки ниже 25 мкм из-за потерь в оптической абсорбции, что может быть исключено введением светозахватывающих технологий таких, как

текстурирование поверхности. В таком случае оптимальная толщина СЭ лежит в пределах 75 мкм с максимальным значением 21% для 50–100 мкм толщины ФЭП [17].

На рис. 2.11 приведена зависимость фотоэлектрических параметров солнечного элемента в зависимости от толщины абсорбера для различных значений коэффициента светозахватывания (LF). Так, в случае, когда $LF = 0$, имеет место двойное светопреломление, а в случае $LF = 1$ – Ламбертиановый предел [16].

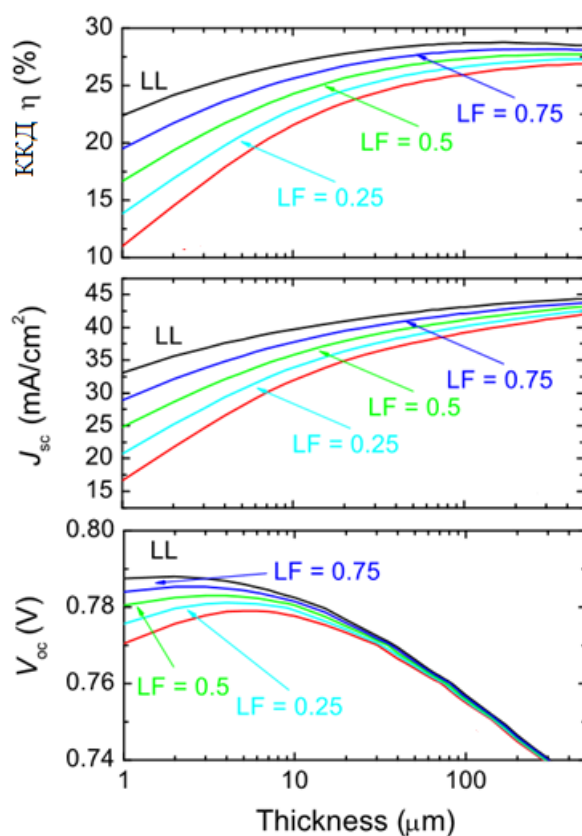


Рисунок 2.11 – Графики зависимости плотности тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и КПД от толщины СЭ

Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания являются противоположными функциями в зависимости от толщины поглощающего слоя. Следовательно, уменьшение поглощающего слоя ниже нескольких десятков микрон не рационально с точки зрения эффективности ФЭП. Таким образом, использование эффективного светозахватывания для

подложки ультра-толщины обеспечивает мощное повышение J_{sc} , что показано рис. 2.11 для маленькой толщины через небольшую абсорбцию фотонов с энергией, ниже величины ширины запрещенной зоны. Также видно, что эффект увеличения светозахватывания улучшает V_{oc} [16].

2.2.2. Уменьшение оптических потерь на отражение. Одним из основных технологических решений по светозахватыванию для поверхности ФЭП до сих пор остается операция текстурирования. При его применении улучшается светозбор и абсорбция входящего потока фотонов, увеличивая длину пути фотонов и максимум поглощения. Рис. 2.12 схематично демонстрирует три случая текстурирования: микронное текстурирование, используемое в традиционных монокристаллических ФЭП, субмикронное текстурирование, которое выгодно для соединения с ультратонкими ФЭП и создание нанотрубок на поверхности.

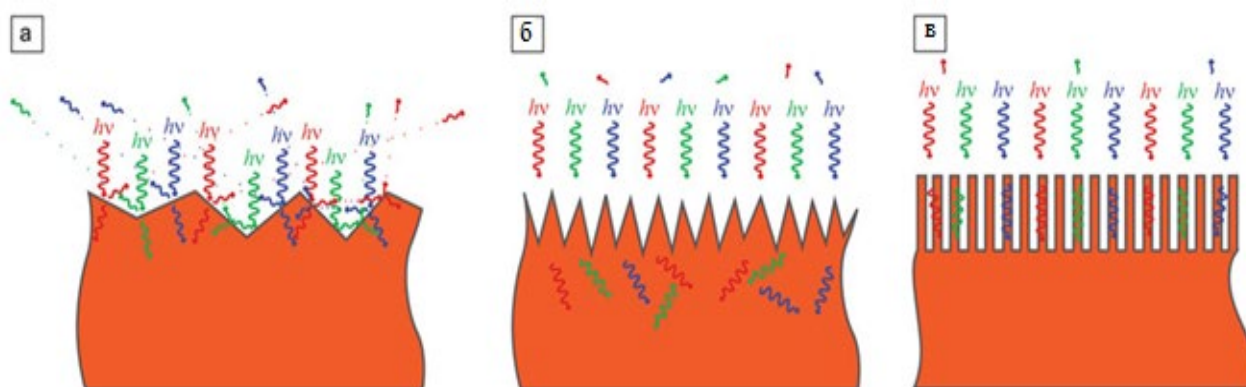


Рисунок 2.12 – Механизмы рассеяния света в зависимости от вида поверхностной морфологии: традиционное текстурирование (а), субмикронное текстурирование (б) и создание нанонитей (в)

При стандартной операции химического текстурирования удаляется слой от 10 до 15 мкм с поверхности кремниевой подложки. Такая технология не подходит для текстурирования ультратонких подложек, ведь их толщина составляет от 20 до 50 мкм, то есть в результате стандартной операции текстурирования удаляется от 20 до 50% всей подложки, а это может значительно ухудшить их механические свойства. В таком случае

текстурирование подложки приведет к сверхурочной механической нестабильности и сделает невозможным проведение последующих технологических операций, а также транспортировки подложки. Именно поэтому для текстурирования ультратонких кремниевых подложек разрабатывают новые методы так называемого субмикронного текстурирования [15].

Субмикронное текстурирование является одним из методов улучшения поглощения света солнечным элементом. Преимущество данного метода над обычным текстурированием заключается в создании меньшей по размеру поверхностной морфологии и ее лучшей однородности. Создание такого вида текстуры позволяет достичь размера от 200 нм до 3 мкм высотой. То есть размер текстуры становится соизмеримым с величиной волны, обеспечивая захват света поверхностью ФЭП не по законам геометрической оптики, а законами физической оптики, то есть дифракции высшего порядка.

Использование квантовых нанонитей не только служит для уменьшения потерь на отражение, но и для уменьшения электронного пути в материале ФЭП, уменьшая тем самым рекомбинационные потери.

Не менее важным является нанесение антиотражающего слоя, который значительно улучшает фотоэлектрические характеристики СЭ. При этом наблюдается "эффект просветления оптики", который заключается в уменьшении отражения света от поверхности, поэтому такое покрытие иногда еще называют антиотражающим покрытием. Такие покрытия широко используются при создании солнечных элементов. Подбор антиотражающего покрытия осуществляется на основе показателя преломления. Условие практически нулевого отражения имеет следующий вид:

$$n_1 = \sqrt{n_0 \cdot n_2} \quad (2.5)$$

где n_0 , n_1 , n_2 – показатели преломления воздуха, просветляющей пленки и нижнего слоя (подложки), то есть того материала, поглощение которого мы хотим увеличить. В любом случае показатель преломления верхнего слоя

должен быть меньше, чем показатель преломления нижнего слоя. Например, показатель преломления монокристаллического кремния, который широко используется для изготовления солнечных элементов, имеет показатель преломления 3,8, а потому просветляющее покрытие должно иметь этот показатель на уровне 1,9. Такой показатель имеет пленка Si_3N_4 . Не менее важным является правильный выбор толщины просветляющего покрытия. Так, толщина антиотражающей пленки выбирается так, чтобы длина волны в этой пленке была равна $\frac{1}{4}$ длины волны в свободном пространстве. Это условие можно выразить следующим соотношением:

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad (2.6)$$

Определяется толщина антиотражающего покрытия для солнечных элементов на длине волны 600 нм, что соответствует максимальной интенсивности солнечного света. В случае монокристаллического кремния толщина пленки Si_3N_4 должна быть около 80 нм.

2.2.3. Уменьшение влияния несоответствия солнечного спектра и спектра поглощения материала ФЭП. Для однопереходных солнечных элементов эффективность преобразования принципиально ограничена шириной запрещенной зоны полупроводника, из которого изготовлен фотоэлектрическое устройство. По этой причине, однопереходные солнечные элементы могут конвертировать фотоны с энергией близкой к энергии E_g . Механизмы потери эффективности в однопереходных СЭ показано на рис.2.13. Когда высокоэнергетический фотон поглощается солнечным элементом, создается электрон-дырочная пара с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны, а избыточная энергия рассеивается в виде тепла. Это так называемые потери на термоактивацию решетки (процесс 1 на рис.2.13). Фотоны с энергией, меньшей E_g не поглощаются солнечным элементом и не оказывают никакого вклада в генерацию носителей. Большая часть солнечного спектра теряется при передаче (процесс 2 на рис.2.13). Около 70% от общего объема потерь энергии

теряются в термализации и передачи, и эти два процесса потерь, как правило, называют спектральным несоответствием [16]. Третий механизм потерь – рекомбинация электрон-дырочных пар вблизи или на поверхности. Этот вид потерь имеет место для фотонов, главным образом с высокой энергией или коротковолновых, поскольку эти фотоны, поглощенные в области поверхности, будут зависеть от несовершенного поглощения, и, следовательно, могут привести к сокращению спектральной характеристики (процесс 3 на рис.2.13). Эти три вида потерь являются спектральными потерями, которые возникают в результате спектрального несоответствия падающего солнечного спектра и запрещенной зоны полупроводникового материала, и эти потери составляют 50%. Другие два процесса потерь являются потерями перехода и потерями на сопротивлении контакта, обозначаются процессами 4 и 5 на рис. 2.13.

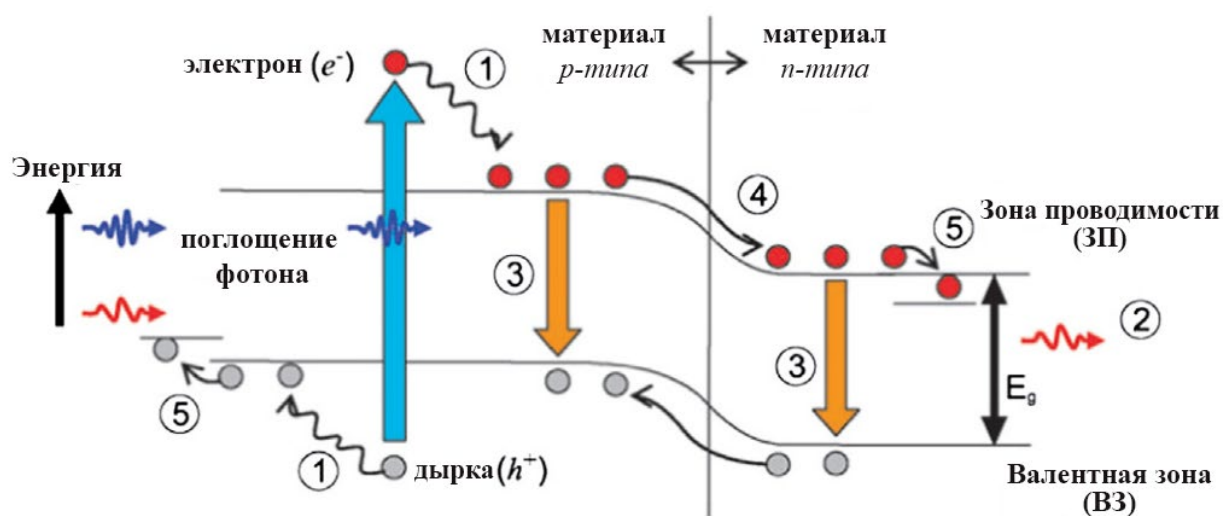


Рисунок 2.13 – Иллюстрация механизмов спектральных потерь в солнечном элементе [16]

Поскольку все три вида основных потерь, упомянутых выше, связанные с солнечным спектром, стратегия по оптимизации производительности устройств может быть сосредоточено на согласовании спектра и запрещенной зоны. Есть два способа решения этого вопроса: изменение самого солнечного элемента для лучшего поглощения солнечного

спектра или модификация солнечного спектра, для лучшего соответствия E_g солнечного элемента. Первый подход был использован в tandemных солнечных элементах: использовалась серия из двух-пяти переходов, изготовленных из полупроводниковых материалов, каждый из которых поглощает различные частицы солнечного спектра.

В настоящее время наиболее существенными механизмами, которые ограничивают повышения эффективности солнечных элементов является спектральное несоответствие между падающим солнечным спектром фотонов и шириной запрещенной зоны полупроводника и термализации фотоэлектронов, возбужденных фотонами с энергией, которая существенно превышает ширину запрещенной зоны. Два этих механизма ответственные за потерю почти 50% солнечной энергии. Устранить эти потери можно несколькими способами, например, за счет более эффективного использования солнечного спектра. Для этого можно использовать несколько гетеропереходов с различной шириной запрещенной зоны, которые максимально перекрывают солнечный спектр, – так называемые «тандемные» солнечные элементы. Также возможна ситуация, когда каждому индивидуальному элементу соответствует определенный гетеропереход, что использует соответствующую часть солнечного спектра.

Еще один способ – это трансформировать широкий солнечный спектр в спектр с узким распределением фотонов по энергии вблизи оптимального значения для конкретного полупроводника, например 1,1 эВ для кремния [17]. Обычные фотоэлементы эффективно преобразуют энергию солнечного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов (500 – 900 нм). Есть возможность повысить КПД фотоэлемента в области ниже 500 нм и выше 900 нм.

В новейших солнечных элементах повышение КПД достигается за счет расширения спектра «действенного» солнечного излучения. Идея конверсии длины волн в фотовольтаике заключается в возможности, используя необходимые материалы, изменить солнечный спектр для того, чтобы

задействовать фотоны, энергии которых не соответствуют диапазону поглощения фотоэлектрических устройств. Поглощение фотона, а затем переизлучение одного или нескольких фотонов с более низкой энергией называется преобразованием с повышением частоты, или «даун конверсией», в то время как поглощение двух и более фотонов, а потом выпуска одного фотона с более высокой энергией называется преобразованием с понижением частоты «ап-конверсией» [18].

Одни из таких материалов-конверторов содержат примеси редкоземельных металлов, характеризующихся сильной люминесценцией в видимом диапазоне. Люминесцентные преобразователи солнечного излучения используют люминесцентную среду для изменения длины волны фотонов, энергия которых превышает допустимый диапазон энергий полупроводникового прибора. Использование люминесцентных преобразователей имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами повышения эффективности солнечных батарей. Прежде всего, преобразователи являются внешними дополнительными приспособлениями, поэтому не требуется модификация самих фотоэлементов. Преобразователь способен поглощать как прямое, так и рассеянное излучение, тем самым значительно повышая используемую спектральную плотность.

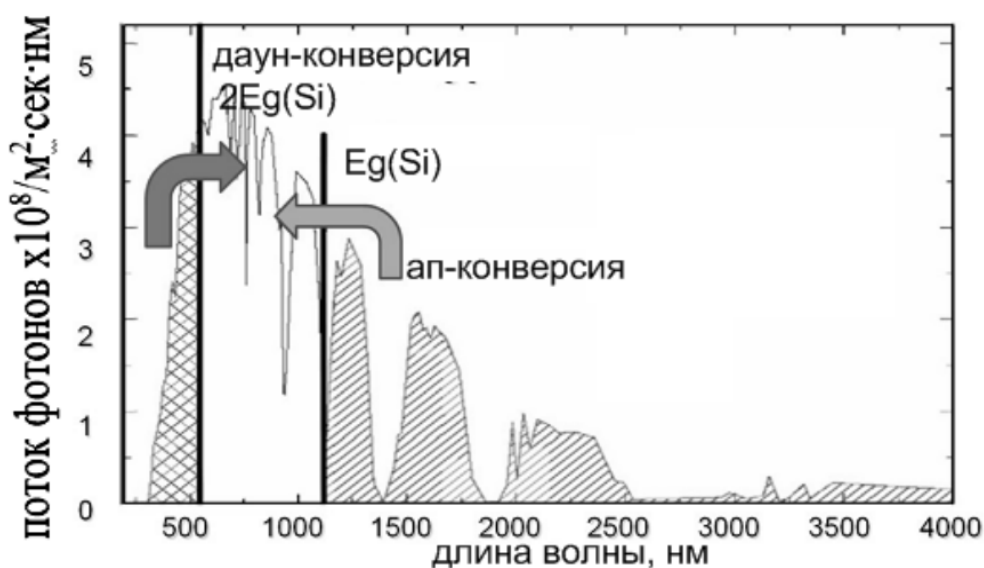


Рисунок 2.14 – AM1.5G спектр солнечной энергии [18]

Используя один или оба из этих процессов, можно повысить ток, который накапливается в солнечном элементе. Одним из уникальных преимуществ данной концепции является его совместимость со множеством существующих технологий производства солнечных элементов, так как модифицируется только спектр солнечной энергии (рис.2.14).

Нелегированные материалы, используемые в технологии солнечных элементов, имеют равные уровни Ферми вблизи середины запрещенной зоны. Такие материалы как α -Si:H имеют низкую плотность дефектов в запрещенной зоне, они являются аморфными материалами, которые могут быть легированные как n- так и p-типа примесями. Введение доноров или акцепторов помогает перемещать уровень Ферми ближе к зоне проводимости или зоны валентности. Как и в случае кристаллического кремния, легирование n-типа достигается путем включения в материал фосфора, а из-типа - бора.

Модификация солнечного спектра хорошо изучена в физике и химии [19]. При использовании в фотовольтаике этот метод позволяет повысить эффективность солнечных батарей за счет даун-шифтинга, даун-конверсии или ап-конверсии, чтобы изменить падающий солнечный спектр. Даун-шифтинг (рис.2.14, а) это фотолюминисцентный (ФЛ) процесс, где квантовый выход (КВ) всегда меньше или равен единице. Примечательно, что даун-шифтинг может повысить эффективность солнечных батарей путем преобразования одного высокоэнергетического фотона в фотоны с меньшей энергией, которые более эффективно поглощаются СЕ. Даун-конверсия (рис. 2.15, б) определяется как процесс «резки» одного фотона с высокой энергией, по крайней мере на два фотона с меньшей энергией [19], и ее квантовой выход превышает единицу, при условии предотвращения нерадиационных потерь. Противоположностью является ап-конверсия (рис.2.15, с), генерирующая более высокоэнергетический видимый или ближний инфракрасный фотон с по меньшей мере двух фотонов с невысокой энергией [20 – 22].

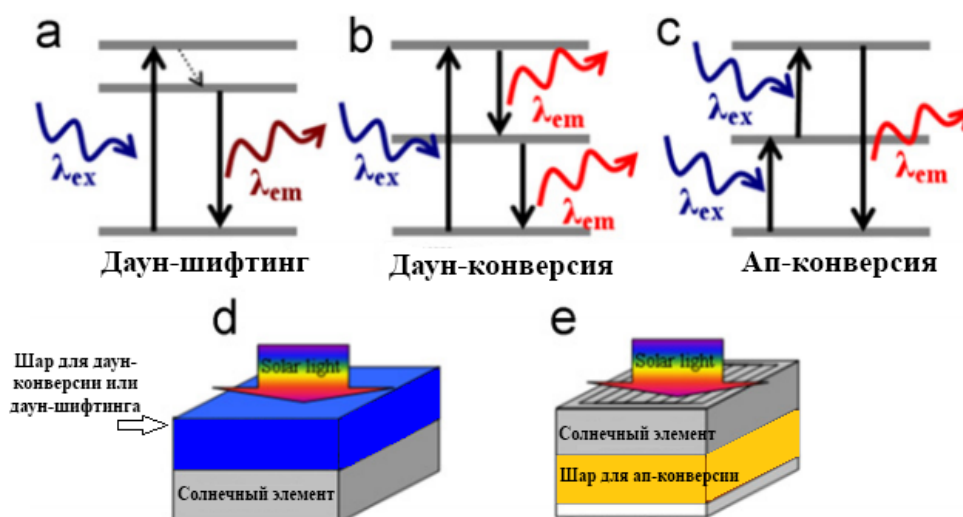


Рисунок 2.15 – Поведение фотонов при спектральном преобразовании: а) даун-шифтинг, б) даун-конверсия и с) ап-конверсия; d) и e) схематично иллюстрируют размещение конвертора для даун конверсии или шифтингу и ап-конверсии [19]

Модификация спектра направлена на преобразование солнечного спектра. Это принципиально в отличие от других концепций солнечных элементов третьего поколения, которые сосредоточены на развитии фотовольтаических устройств, которые лучше соответствовали полихроматическому солнечному спектру. Итак, спектральная модификация может рассматриваться только как оптический процесс, отделенный от фактической прикладной физики фотоэлектрических устройств. В результате, материалы конверторов могут быть применены к существующим первого и второго поколения фотоэлектрических устройств. Типичная конструкция СЭ со слоем преобразования фотонов схематически изображена на рис. 2.15 d и e. Слой для даун-шифтингу или даун-конверсии размещен на фронтальной части солнечного элемента, в то время как слой для ап-конверсии должен быть размещен на тыльной стороне, так как низко энергетические фотоны могут проходить через фотоэлемент [22].

3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. Технология синтеза тонкопленочных фотопреобразователей

В данной работе исследовались тонкопленочные кремниевые гетероструктурные ФЭП, схематическое изображение конструкции которых приведено на рис.3.1. Из-за различия в ширине запрещенной зоны моно- и нанокристаллического кремния на границе раздела пленка – подложка образуется гетеропереход. Причем при нанесении кремниевой пленки (n-типа проводимости) на кремниевую подложку n- и p-типа проводимости формируется изотипный и анизотипный гетеропереход соответственно. Для получения большего энергетического барьера гетероперехода в данной работе кремниевые пленки наносились на подложки p-типа проводимости.

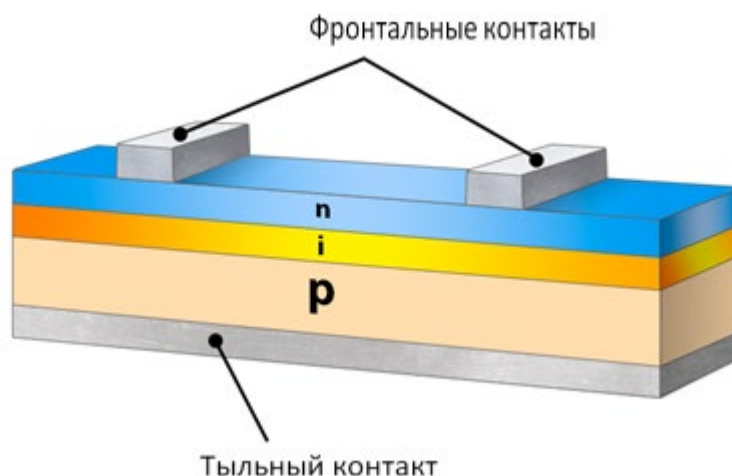


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение структуры тонкопленочных кремниевых гетероструктурных ФЭП

Стандартный технологический процесс получения опытных образцов состоит из следующих этапов: подготовка подложек, нанесение кремниевой пленки, нанесение контактных площадок, резка пластин на отдельные образцы, припайка выводов. В данной работе стандартный процесс был дополнен дополнительными технологическими операциями или

модификацией стандартных операций с целью улучшения фотоэлектрических характеристик солнечных элементов (стандартное и субмикронное текстурирование кремниевой пластины, формирование туннельного оксида и областей подлегирования под контактами, точечная и сетчатая геометрия фронтальных контактов, одно- и многослойная контактная система). Общая схема разработанного технологического маршрута изготовления тонкопленочных гетероструктурных ФЭП приведена на рис. 3.2.

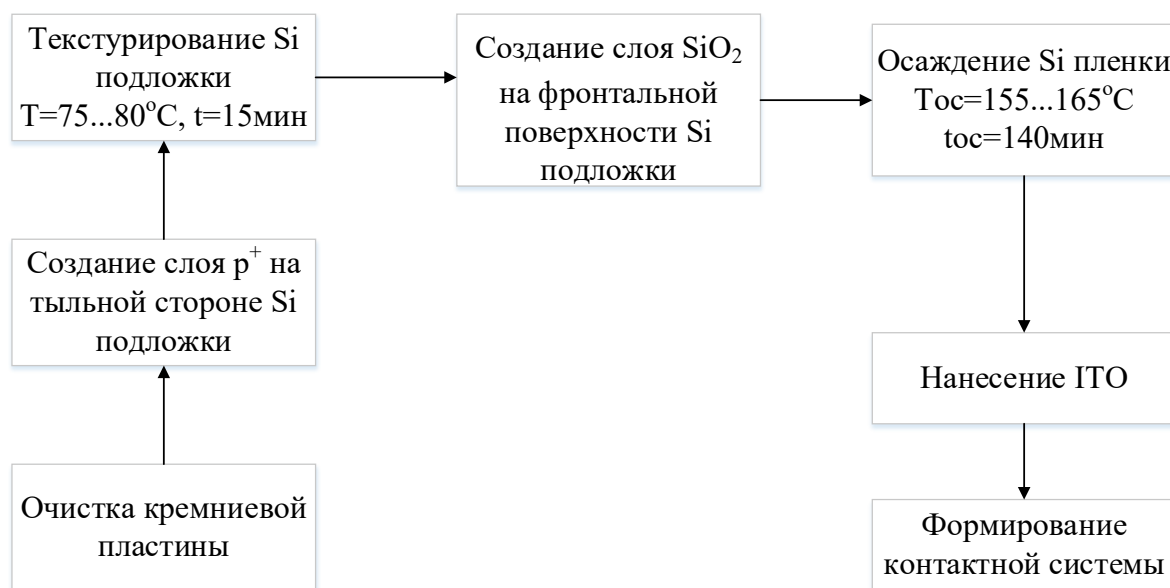


Рисунок 3.2 – Технологический маршрут изготовления кремниевых гетероструктурных ФЭП на текстурированных подложках

Процесс подготовки кремниевых подложек включает в себя химическое обезжиривание и удаление окисной пленки с их поверхности. Обезжиривания подложек осуществлялось в перекисно-аммиачном (H_2O_2 : NH_3 : H_2O =1:1:3) и перекисно-кислотном (H_2O_2 : HCl : H_2O =1:1:3) растворах, нагретых до температуры 80°C. После каждой стадии обезжиривания проводилось промывание пластин в деионизированной воде и просушка на центрифуге. Непосредственно перед процессом напыления фоточувствительной пленки подложки обрабатывались в растворе

плавиковой кислоты ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$) с целью удаления окисной пленки, образующейся на поверхности кремния.

После очистки подложек происходил процесс создания слоя p^+ методом диффузии в три стадии. Первая стадия – загонка – происходила в течение 40 мин при температуре 950°C из твердого источника BN в протоке азота и 5% кислорода (скорость потока 160л/мин). Следующая стадия – разгонка – температура процесса 1000°C , продолжительность 1,5 часа в протоке азота (скорость потока 120л/мин). Последняя стадия – растекление – температура процесса 850°C , продолжительность 15 мин, в протоке смеси аргона и 5% кислорода, проходит сквозь пар воды (85°C).

Далее осуществлялся процесс текстурирования, для которого готовили десятипроцентный раствор КОН в дистиллированной воде с добавлением изопропилового спирта из такого расчета, что на один литр дистиллированной воды нужно 75 мл изопропилового спирта. При этом необходимо было установить оптимальные технологические режимы текстурирования. Согласно литературным данным при создании монокристаллических ФЭП используются следующие режимы текстурирования кремниевых подложек – время текстурирования 5 ... 20 мин, температура текстурирования $60 \dots 80^\circ\text{C}$. Поскольку в данной работе на текстурированные подложки в дальнейшем будут наноситься тонкие пленки, следует установить оптимальные технологические режимы текстурирования подложки в этом случае.

Фторопластовый стакан заполняли на 200 мл приготовленным раствором. Затем фторопластовый стакан с раствором накрывался крышкой, чтобы избежать испарения изопропилового спирта и помещался на электроплитку, после чего осуществляли нагревание раствора до температур $35 \dots 40^\circ\text{C}$, $55 \dots 60^\circ\text{C}$, $75 \dots 80^\circ\text{C}$. При нагревании фторопластового стакана с раствором для текстурирования осуществлялся периодический контроль температуры раствора жидкостным термометром, и по достижении необходимой температуры фторопластовый стакан перемещался с

электроплитки на специальную подставку. После этого с помощью пластмассового пинцета пластина кремния помещалась в нагретый раствор полированной поверхностью вверх. Текстурование пластин кремния проводилось в течение 5, 15 и 25 мин.

Пассивирование рабочей поверхности кремниевых пластин осуществлялось с помощью нанесения туннельно-тонкого оксида SiO_2 толщиной около 15\AA . Последовательность технологических операций по выращиванию пассивирующего слоя следующая: погружение кремниевой пластины в 20%-раствор HNO_3 на 1 мин, промывка в деионизированной воде, отжиг пластины в сухом кислороде в течение 1 мин при температуре 750°C .

Для создания гетероперехода солнечного элемента на монокристаллические кремниевые подложки КДБ-1 (100) наносились тонкие кремниевые пленки методом ионно-лучевого распыления. Следует отметить, что непосредственно перед нанесением активных слоев в вакуумной камере подложки опытных образцов подлежали конечной ионной очистке, которая происходила в течение трех минут в один проход луча по поверхности со следующими параметрами: давление $5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., напряжение источника 4 кВ, ток источника 100 мА, угол падения луча 30° . Весь процесс протекал в атмосфере аргона с 12% растворением водорода. Нанесение кремниевых пленок, которые играют роль активного слоя, происходило при температуре осаждения 200°C и начальном давлении $8 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. При этом напряжение источника 5,5 кВ, ток 130 мА, давление в камере $5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. Весь процесс протекал в атмосфере аргона с 5% растворением силана. После нанесения пленки обжигались при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. в течение 10 мин в атмосфере аргона с 12% растворением водорода. Кремниевые пленки собственного типа проводимости при ионно-лучевом распылении наносились путем распыления ионным лучом мишени КДБ-10, а электронного типа – мишени КЭС-0,03.

Нанесение антиотражающего покрытия ИТО осуществлялось методом ВЧ-магнетронного распыления мишени In:Sn (93:7%) в смеси Ar с

кислородом (24%). Температура подложки 125°C, время осаждения 8 мин, давление в камере $3 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., напряжение и ток разряда 520 В и 450 мА соответственно. Толщина пленки ИТО составляла около 80 нм.

Контактная система опытных образцов состоит из фронтальных и тыльных контактных площадок. С точки зрения геометрии фронтальных контактов, в работе использовались 2 контактные системы: точечные, сформированные методом контактных масок, и контактные сетки, сформированные методом обратной фотолитографии. Точечные контакты использовались для исследования удельных фотоэлектрических характеристик опытных образцов в то время, как для получения максимально возможных значений эффективности преобразования солнечной энергии наносилась контактная система в виде полосок для эффективного сбора генерируемых фотоносителей.

Точечные контакты формировались с помощью метода электронно-лучевого испарения. В данной работе используется установка ВУП-5, в которой процесс испарения вещества осуществляется следующим образом. На катод через трансформатор от сети подается ток накаливания 20 ... 25 мА, который создает вблизи катода электронное облако. Тигель с материалом, который распыляется, размещается на аноде. Для формирования направленного потока ускоренных электронов от катода к аноду подают высокое напряжение 4,5 ... 6 кВ. Этот поток бомбит тигель, нагревая его, а, следовательно, и материал в тигле, в результате чего происходит испарение. Весь процесс осуществляется в условиях высокого вакуума (давление остаточных газов в камере становив $1 \cdot 10^{-5}$... $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.).

Поскольку верхний слой фотопреобразователей, используемых в данной работе является электронного типа проводимости, то в качестве фронтальных контактов предлагается наносить двухслойная система Ti / Ni. Титан используется как буферный материал для улучшения адгезии никеля к кремнию. Использование никеля на лицевой поверхности солнечного элемента обусловлено его относительно низким коэффициентом отражения

видимого света (около 50%). В качестве тыльного контакта в работе исследуется 2 материала – алюминий и титан-никель.

Омические контакты к пленкам создавались путем нанесения через специально подготовленную маску двухслойных структур Ti/Ni и Ti/Ag, а также трехслойной структуры Ti/Mo/Ag (рис.3.3). Для двухслойных структур Ti/Ni толщина нижнего (буферного) слоя (Ti) составляет 30 нм, а верхнего (Ni) – 350 нм. Режимы нанесения контактного материала нижнего / верхнего слоя: ток эмиссии 140/200 мА, ускоряющее напряжение 12 кВ, температура подложки 100–350 °С, время осаждения 2/10 мин.



Рисунок 3.3 – Точечная контактная система: а) алюминиевая маска; б) образец с точечными контактами

Пленочные металлические структуры Ti/Ag и Ti/Mo/Ag наносились при давлении $6 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Режимы нанесения:

- Ti: напряжение – 450-500 В, ток – 1 А, время нанесения – 1 мин;
- Mo: напряжение – 550-600 В, ток – 1 А, время нанесения – 1 мин;
- Ag: напряжение – 600 В, ток – 0,5 А, время нанесения – 8 мин.

Многослойные структуры Ti/Ag и Ti/Mo/Ag наносились двумя вакуумными методами – электронно-лучевым испарением (ЭЛИ) и ВЧ-магнетронным распылением (ВЧ-МР). Толщина пленки титана составляла около 50 нм, молибдена 10 нм, серебра 20 ... 50 нм. После осаждения экспериментальные образцы отжигались в различных режимах: давление 10^{-4} ... 10^{-6} Па, температура отжига 100 ... 500°С, время отжига 10 ... 30 мин.

Геометрия фронтальных сетчатых контактов должна соответствовать двум противоположным условиям – покрыть как можно большую площадь СЕ (с целью повышения эффективности сбора фотоносителей) и уменьшение затенения поверхности СЭ металлическим проводником (с целью уменьшения площади поверхности СЭ, которая не освещается). Наиболее удовлетворяют двум указанным требованиям полосковая система контактов, которая представляет собой контактную сетку, в которой расстояние между токособирающими полосками составляет менее 1 мм, ширина контактной шины 2 мм, ширина токосъемного контакта 0,4 мм, при этом коэффициент затенения поверхности не превышает 5%. На рис. 3.4 изображено фотошаблон (а) и готовые образцы с нанесенной контактной сеткой (б), которые исследовались в дипломной работе.

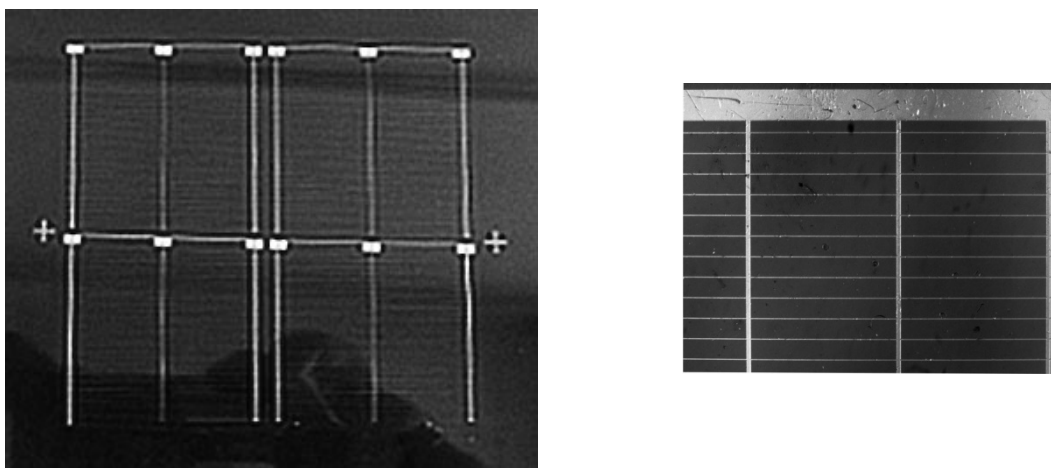


Рисунок 3.4 – Сетчатая контактная система: а) фотошаблон; б) образец с нанесенной контактной сеткой

Для формирования сетчатой геометрии фронтальных контактов предлагается использовать одну из разновидностей фотолитографических процессов – обратную фотолитографию. Ее использование обусловлено тем, что, с одной стороны, никелевый материал трудно подлжит действию травителей. С другой стороны, фронтальные контакты наносятся непосредственно на тонкую кремниевую пленку, которая во время прямой литографии может также подтравливаться вместе с металлом. Поэтому для

обеспечения качественного рисунка контактной системы на поверхности ФЭП и минимального повреждения тонкопленочной части солнечного элемента использовался метод обратной фотолитографии.

Для нанесения контактной сетки использовался положительный фоторезист ФП-383. Толщина нанесенного слоя фоторезиста составляла один микрон. После нанесения пластины подвергались сушке на воздухе (15 мин) и в печи при температуре 95°C (30 мин). Травление происходило в растворе 6,5 мл КОН (40%) и 950 мл H_2O . Время проявления – 15 с. После травления происходило дубления в печи при температуре 125°C в течение 20 минут. Задубленные пластины промывались раствором диметилформамида.

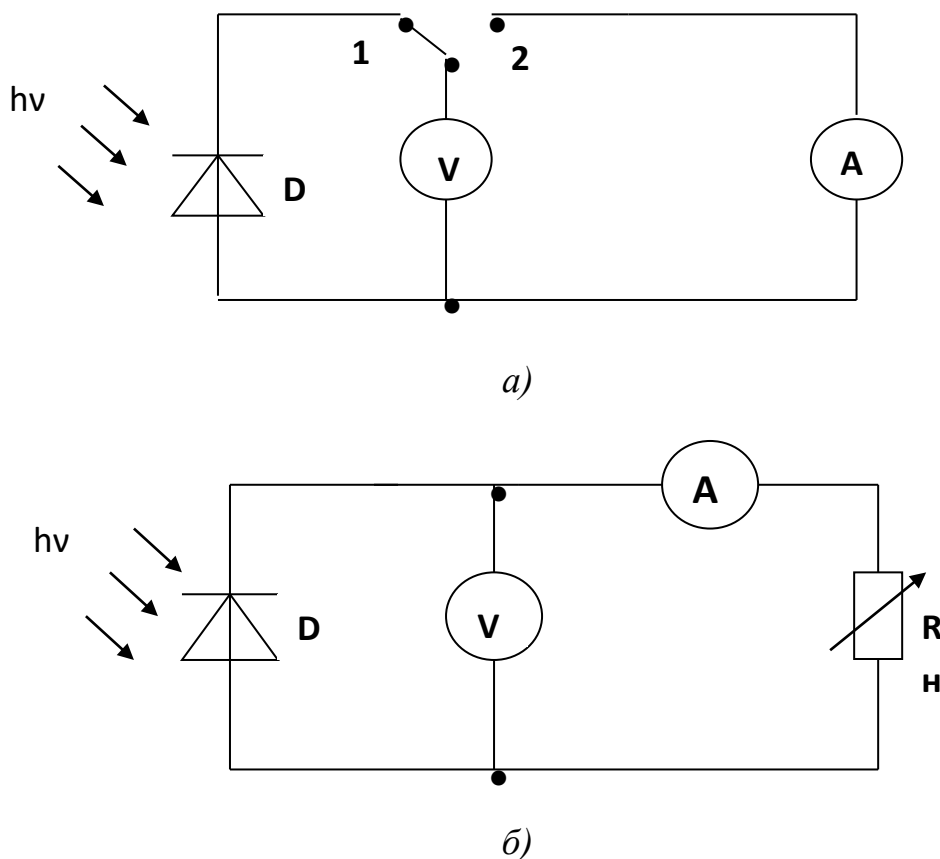


Рисунок 3.5 – Электрическая схема для измерения основных характеристик ФЭП: а) фото-ЭДС и тока короткого замыкания; б) нагрузочной ВАХ

Поскольку нижним слоем гетероструктурных фотопреобразователей является кремниевая подложка р-типа проводимости, то классически используют тыльный контакт из алюминия, который создавая p^+ -область

вблизи контакта снижает контактное сопротивление ФЭП и поверхностную рекомбинацию на тыльной поверхности. Алюминиевые пленки наносились методом магнетронного распыления при температуре 450°C, в течение 25 мин. После нанесения алюминия, пластины обжигались в печи при температуре 200°C в течение 4 часов. Давление осаждения – $6 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., ток – 2,5 А, напряжение на мишени – 400 В.

Однако технология нанесения алюминия, как правило, сопровождается высокотемпературными режимами нанесения и отжига (200 – 500°C), которые несовместимы с тонкопленочной технологией. Поэтому в работе исследовался другой материал тыльного контакта (Ti/Ni), температура осаждения которого составляет 200–300°C.

Электрическая схема для исследования фото-ЭДС и тока короткого замыкания приведена на рис. 3.5, а (переключатель в положении 1 и 2 соответственно) и нагрузочной ВАХ солнечного элемента – на рис. 3.5, б. Обозначения на схеме: D – исследуемый образец (гетеропереход) A – амперметр (B7-35) V – вольтметр (B7-21A) R – магазин сопротивлений (P-33); $h\nu$ – имитатор солнечного излучения (две лампы BRILUX B-7 типа КГ 220–500, разнесенные на расстояние 150 ± 10 мм). Погрешность измерения цифровым прибором B7-35 тока короткого замыкания составляет $\pm 0,4\%$, напряжения холостого хода $\pm 0,2\%$. Величина освещенности образцов контролировалась люксметром с погрешностью $\pm 10\%$.

По нагрузочной вольт-амперной характеристике рассчитывается коэффициент заполнения FF, который равен отношению максимальной площади прямоугольника, вписанного в ВАХ, к площади, ограниченной данной ВАХ.

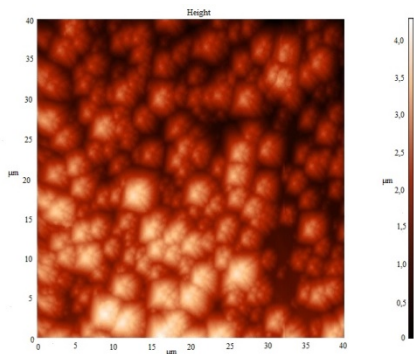
3.2. Модификация поверхности ФЭП текстурированием

Выбор оптимального режима текстурирования осуществлялся на основе анализа данных АСМ. Так, согласно установленных данных для

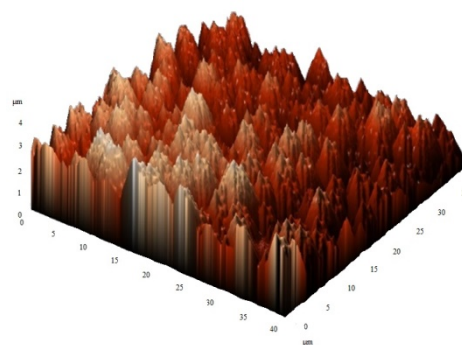
формирования четко выраженной текстурированной структуры на поверхности кремниевой подложки оптимальным является температурный диапазон 75 ... 80 ° С, поскольку в низкотемпературных режимах (35 ... 40°С и 55 ... 60°С) текстура или не появляется вообще, или масштаб текстурирования незначительный. Дальнейшее повышение температуры осуществлять нет возможности, поскольку одна из составляющих раствора для текстурирования – изопропиловый спирт, закипает при температуре 82,4°С.

Было установлено также, что оптимальным временем текстурирования является 15 мин, так как при меньшем времени отдельно взятые пирамиды появляются неравномерно, а при большем – высота пирамидок уменьшается. Поэтому для того, чтобы получить равномерно текстурированную поверхность с высотой пирамидок достаточной высоты (около 2 мкм), рекомендуется использовать время текстурирования 15 мин.

В результате проведенных исследований были получены равномерно текстурированные кремниевые подложки, 2D- и 3D-изображения которых приведены на рис. 3.6.



а)



б)

Рисунок 3.6 – АСМ-изображения фронтальной поверхности Si подложки, текстурированной в оптимальных режимах, размер исследуемой области 40 * 40мкм: а) 2D-изображение, б) 3D-изображение

В частности, на рис.3.6, а видно, что сформированные на поверхности кремниевой пластины структурные образования действительно имеют

пирамидальную форму – на виде сверху четко наблюдается ребра пирамид. Известно, что при травлении поверхности кремния ориентацией (100) в анизотропном травителе появляются четырехгранные пирамиды, ограниченные плоскостями (111) с углом при вершине $70,5^\circ$, что мы и наблюдаем в данной работе.

Полученные результаты структурных исследований согласуются со спектрами оптического отражения. Так, например, на рис.3.7 продемонстрировано влияние времени текстурирования на величину оптического отражения поверхности. Как видно из рис.3.7, общая разница в величине отражения света от кремниевой подложки при времени текстурирования 5 и 20 мин составляет 15%. Также видно, что увеличение времени после 15 мин, вносит разницу лишь в 1%. То есть текстурировать дольше, чем 15 минут, не является целесообразным, а текстурирование в течение 5 – 10 мин обеспечивает кремниевой пластине слишком высокое отражение (на уровне 22 – 30%).

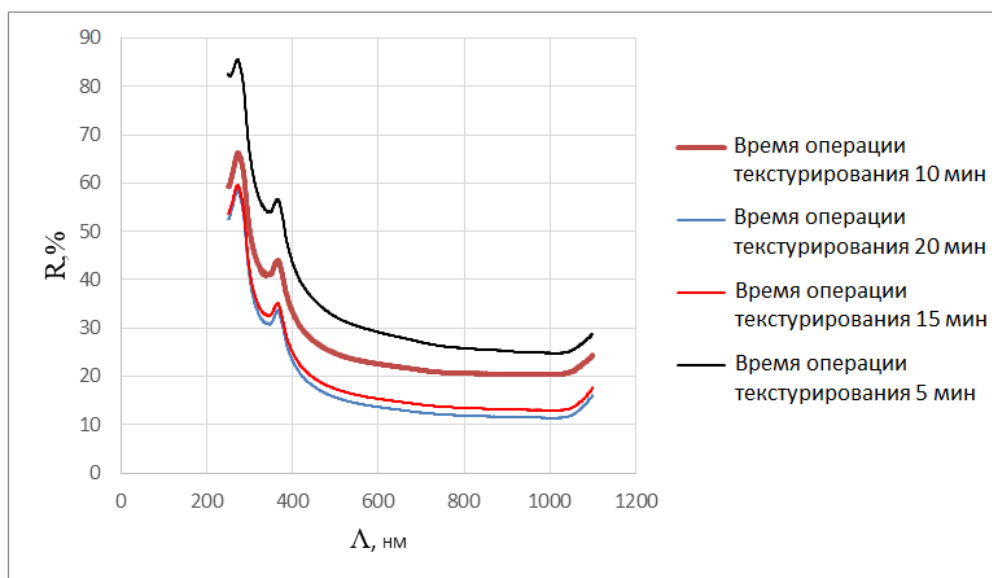


Рисунок 3.7 – Влияние времени текстурирования на спектры отражения

В работе изучалось влияние текстуры подложки на фотоэлектрические свойства фотопреобразователей, полученных в различных технологических режимах. В частности было установлено, что в подавляющем большинстве

случаев наличие текстуры улучшает ток короткого замыкания гетероструктурных фотопреобразователей. При этом в работе к сравнению выбирались только такие образцы, которые синтезировались в одном технологическом цикле, а именно: пленочная структура наносилась одновременно на несколько видов подложек, включая текстурированную и полированную подложку. На рис.3.8 приведены типичные погрузочные ВАХ фотопреобразователей, полученных в одном цикле на полированных и текстурированных подложках.

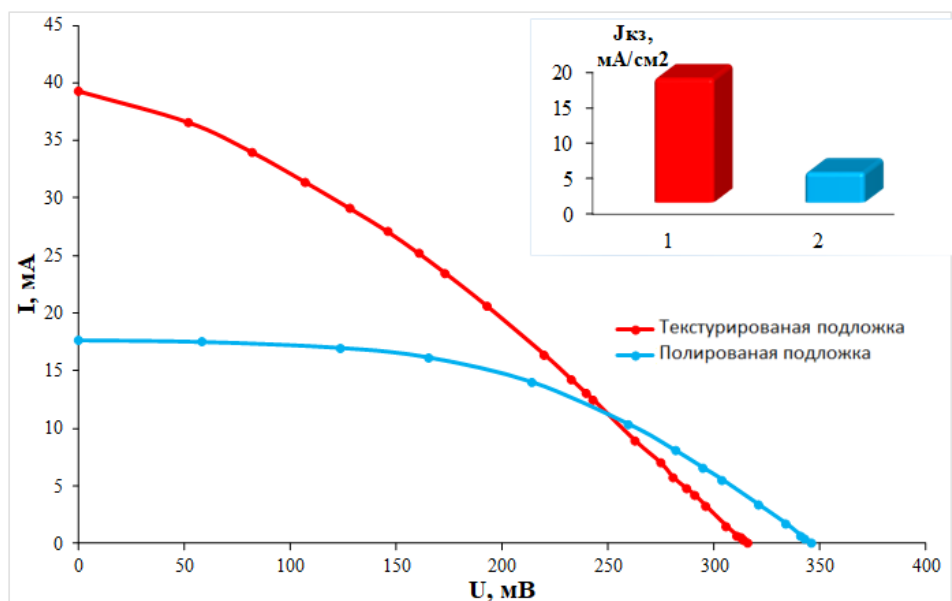


Рисунок 3.8 – Влияние наличия текстуры на поверхности кремниевой подложки на характеристики фотопреобразователей на их основе

Как видно из рис.3.8, наличие текстуры на поверхности кремниевой подложки несколько уменьшает напряжение разомкнутой цепи с 346 до 316 мВ, что составляет менее 10%, в то время как значительно увеличивает плотность тока короткого замыкания с 4,26 до 17,5 мА/см², то есть более чем в 4 раза. Улучшение транспортных свойств ФЭП на текстурированных подложках связано с увеличением коэффициента поглощения света. Уменьшение при этом напряжения разомкнутой цепи может быть объяснено ухудшением качества границ раздела пленка-подложка из-за структурно-неоднородной поверхности подложки в данном случае. В любом случае,

введение операции текстурирования позволило значительно повысить эффективность преобразования солнечной энергии.

Если сравнить фотоэлектрические параметры фотопреобразователей на полированных и текстурированных подложках, полученных в данной работе в различных технологических режимах, то можно видеть, что последние осуществляют значительное влияние. Так, на рис.3.9 шариками обозначены экспериментальные режимы, в которых были синтезированы фотопреобразователи на различных подложках, а их цвет отвечает за результат сравнения фотоэлектрических характеристик опытных образцов на полированных и текстурированных подложках.

Например, гетероструктуры, полученные при времени осаждения, меньшем чем 110 с, при любой температуре осаждения из исследуемого диапазона 120 ... 220°C, демонстрируют улучшенные фотоэлектрические характеристики при наличии текстуры любого вида (односторонняя или двухсторонняя текстура) (зеленые шарики на рис.3.9). При более высоких временах осаждения, но низких температурах (менее 160°C), улучшенные характеристики наблюдаются только при добавлении двусторонней текстуры (синие шарики на рис.3.9). В случае высоких времен и температур осаждения из исследуемого диапазона, добавление текстуры не влечет к улучшению характеристик фотопреобразователей (красные шарики на рис. 3.9).

Объяснением установленной тенденции может быть, с одной стороны, улучшение характеристик ФЭП на полированных подложках, а с другой стороны, ухудшение характеристик ФЭП на текстурированных подложках. Первая причина обусловлена тем, что при повышенных температурах и временах осаждения на полированной подложке формируется более упорядоченная структура кремниевой пленки, а следовательно, улучшаются ее транспортные свойства. В тот же время во время осаждения в аналогичных режимах пленочной структуры на текстурированные подложки наблюдается ухудшение характеристик, что может быть связано с появлением достаточно структурно неравномерной поверхности. Значительные перепады между

вершиной пирамидального выступления и его дном могут вызвать механический разрыв пленочной структуры, ухудшая тем самым ее физические свойства.

Следует однако отметить, что даже синтезированные в оптимальных режимах ФЭП на полированных подложках имеют значительно худшие фотоэлектрические характеристики, чем ФЭП на текстурированных подложках. Так, лучшие значения плотности тока короткого замыкания для ФЭП на полированных подложках составляют около 9 mA/cm^2 , что почти вдвое меньше, чем аналогичные параметры для ФЭП на текстурированных подложках $17,5 \text{ mA/cm}^2$. Учитывая приведенные выше рассуждения можно сделать вывод, что для синтеза ФЭП с улучшенными фотоэлектрическими параметрами необходимо использовать низкие времена осаждения (40 ... 100с) и текстурирование поверхности кремниевой подложки.

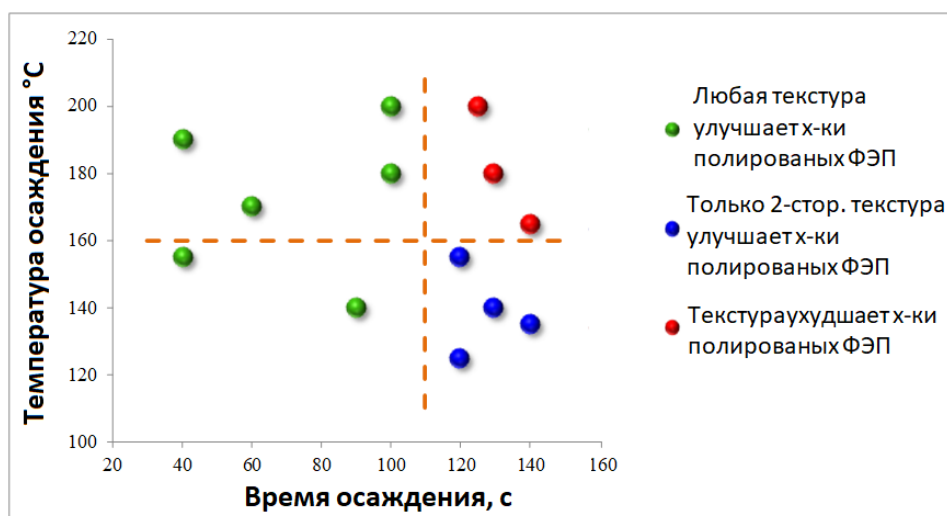


Рисунок 3.9 – Схематическая точечная диаграмма, иллюстрирующая сравнение влияния типа подложки (текстурированная или полированная) на характеристики ФЭП в различных технологических режимах

Поскольку составной частью гетеропереходных ФЭП является тонкие кремниевые пленки, для которых обычно наблюдается значительная деградация под действием интенсивного облучения вследствие эффекта

Стеблер-Вронского, то полученные опытные образцы солнечных элементов исследовались на стабильность.

Во время исследования стабильностных характеристик полученных образцов снимались следующие характеристики: нагрузочные ВАХ в течение 8 часов с шагом 1 час (для оценки долговременной стабильности работы прибора) (рис.3.10), зависимость напряжения холостого хода и тока короткого замыкания в течение 1 ч с шагом 5 мин (для оценки кратковременной стабильности работы прибора) (табл.3.1).

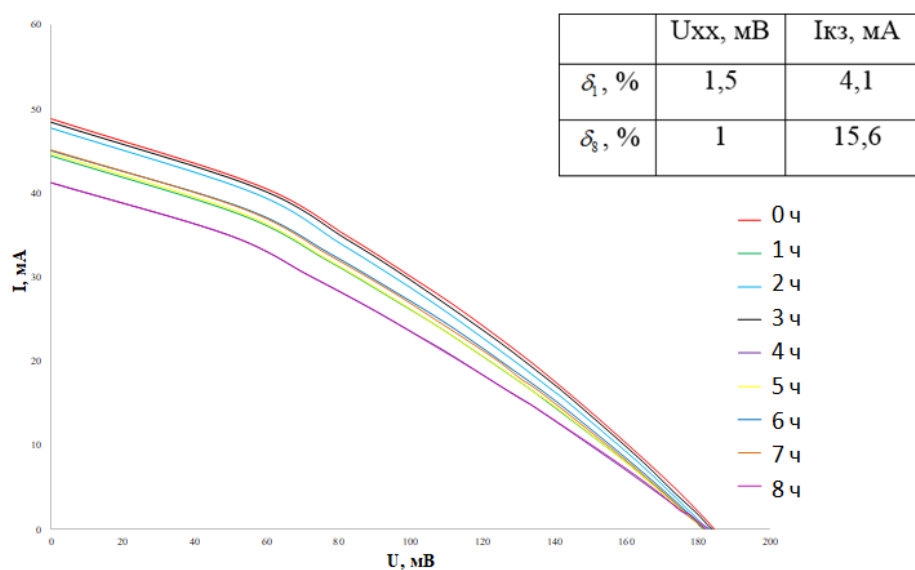
На основе полученных зависимостей были рассчитаны ряд деградационных параметров: величина краткосрочной деградации напряжения холостого хода и тока короткого замыкания ($\delta_1, \%$), а также величину длительной деградации напряжения холостого хода и тока короткого замыкания ($\delta_8, \%$). Оба параметра были рассчитаны как относительное изменение физической величины со временем по отношению к исходному значению.

Таблица 3.1 – Результаты исследований деградации под действием интенсивной засветки гетероструктурных ФЭП

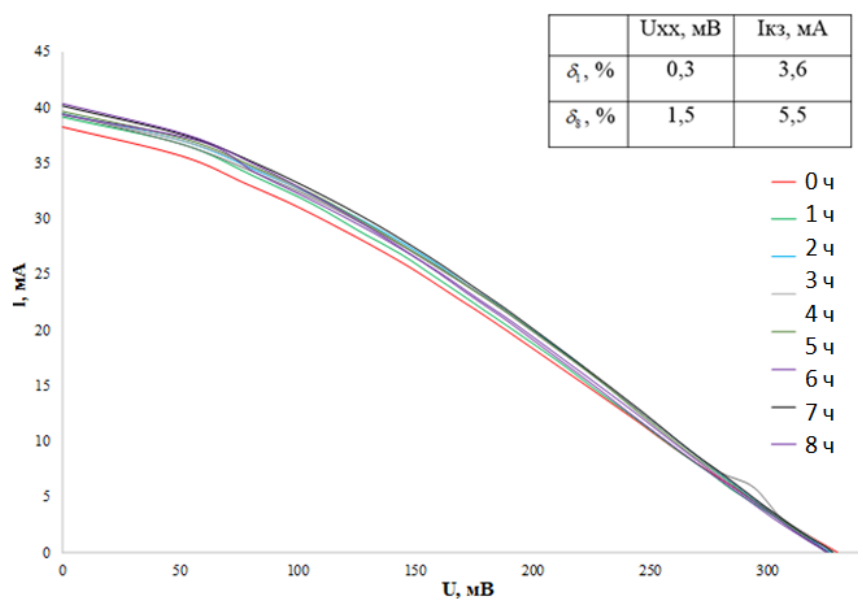
№ образца	Тип подложки	Время осаджения, с		Краткосрочная деградация, %				Длительная деградация, %			
		i-слой	n-слой	δ_1		δ_1^{\max}		δ_8		δ_8^{\max}	
				U_{xx}	$I_{kз}$	U_{xx}	$I_{kз}$	U_{xx}	$I_{kз}$	U_{xx}	$I_{kз}$
27-2	Полиров.	80	50	0,8	42	1,1	32	0,3	3,8	0,5	12
27-3	Текстур.			0,3	3,6	1,2	3,9	1,5	5,5	1,5	5,5
44-3	Полиров.+p ⁺	40	80	1,2	0,2	1,4	8,7	0	0	0,3	1,1
44-4	Полиров.+p ⁺ +SiO ₂			1,3	0,2	1,3	4,1	0,4	3,4	0,9	4,5

Типичные нагрузочные ВАХ, измеренные в течение 8 ч, приведены на рис.3.10. Из приведенных графиков видно, что при воздействии интенсивного облучения солнечные элементы подвергаются деградации

вследствии эффекта Стеблера-Вронского. При этом следует заметить несколько следующих особенностей.



а)



б)

Рисунок 3.10 – Нагрузочные ВАХ гетеропереходных ФЭП, полученных на полированных (а) и текстурированных (б) подложках

Во-первых, напряжение холостого хода значительно меньше деградирует, чем ток короткого замыкания. Данная закономерность наблюдается, как на полированных, так и на текстурированных подложках и

может быть объяснена собственно самим эффектом Стеблер-Вронского. Во время облучения аморфного кремния солнечным светом в нем генерируются фотоносители – электроны и дырки. Если эти два вида носителей не успели разделиться внутренним потенциальным барьером солнечного элемента, они прорекомбинируют. Энергия, которая при этом выделяется, является по величине достаточной для того, чтобы разорвать слабые связи Si-Si в аморфном кремнии. Атом водорода, находящийся вблизи, насыщает одну оборванную связь. В это время вторая связь остается ненасыщенной, создавая ловушку для свободных носителей заряда. При этом ток короткого замыкания фотопреобразователя уменьшается.

Во-вторых, величина деградации тока короткого замыкания существенно меньше на текстурированных подложках, чем на полированных. Объяснений этому можно предложить несколько. С одной стороны, очевидно, что слой текстурированного кремния содержит определенное количество водорода, поскольку последний находится в растворах текстурирования. Во время нанесения на текстурированную подложку кремниевых пленок водород может частично диффундировать в пленку, уменьшая количество оборванных связей, возникающие в ней во время облучения. С другой стороны, развитая текстурированная поверхность может способствовать формированию наноструктурированного строения кремниевой пленки. Понятно, что появление порядка в кремниевой пленке вызовет уменьшение количества слабых связей Si-Si, то есть количества потенциальных оборванных связей при освещении солнечного элемента. Чтобы точно установить причину улучшенных стабильностных характеристик фотопреобразователей, полученных на текстурированных подложках, необходимо провести дополнительные специальные исследования.

3.3. Формирование туннельного оксида и подлегирование областей подложки под контактами солнечного элемента

Далее в работе исследовалось влияние дополнительных технологических операций – слоя p^+ в области тыльного контакта и туннельно-тонкого оксида с фронтальной стороны фотопреобразователя (рис.3.11, 3.12). В частности было установлено, что для ФЭП и на полированных, и на текстурированных подложках наблюдается улучшение характеристик при добавлении слоя p^+ . Из технологии изготовления монокристаллических ФЭП известно, что слой p^+ у тыльного контакта снижает контактное сопротивление, а также создает электрическое поле, уменьшая влияние поверхностной рекомбинации на тыльной поверхности. Поэтому наличие данного слоя должно в первую очередь улучшать именно транспортные свойства ФЭП, что и наблюдается на рис. 3.11. Так, плотность тока короткого замыкания растет с 1,48 до 2,3 мА/см^2 при добавлении слоя p^+ (вставка к рис.3.11). Напряжение холостого хода при этом остается практически неизменным.

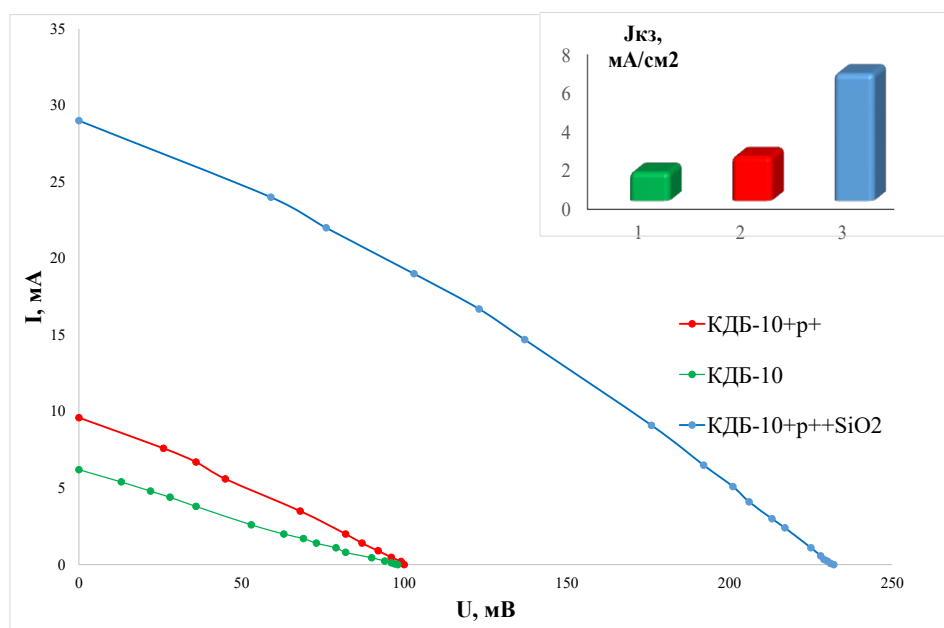


Рисунок 3.11 – Влияние дополнительных технологических операций на характеристики ФЭП на полированных подложках

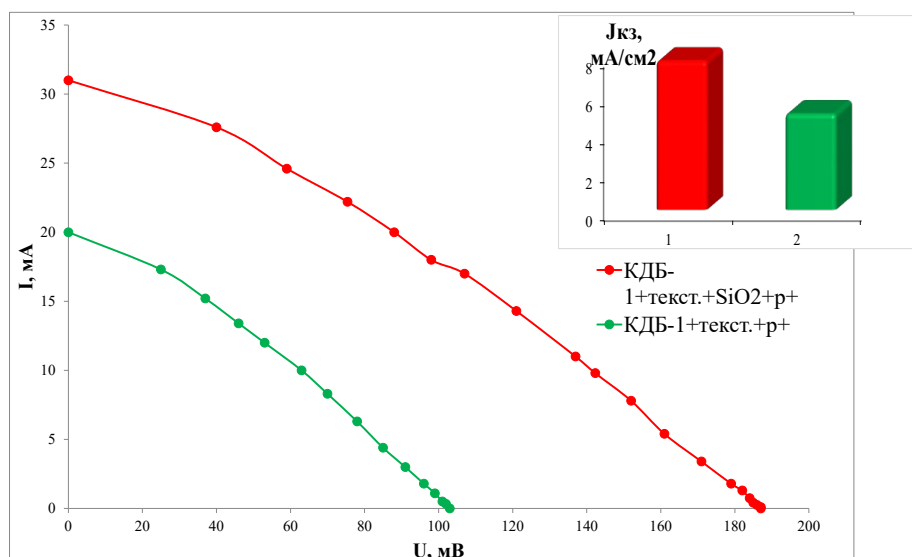


Рисунок 3.12 – Влияние дополнительных технологических операций на характеристики ФЭП на текстурированных подложках

Введение туннельно-тонкого слоя оксида на фронтальной поверхности перед осаждением пленочной структуры имело целью улучшить качество границы раздела пленка–подложка путем пассивации последней. Уменьшение концентрации оборванных связей на границе раздела приведет к снижению электрических потерь в области перехода, а значит улучшит транспортные свойства ФЭП, что и наблюдалось, как на текстурированных, так и на полированных подложках (рис.3.11, 3.12). Как видно из приведенных графиков, при введении данной технологической операции плотность тока короткого замыкания возросла с 2,3 до 6,6 мА/см² для ФЭП на полированных подложках и с 5 до 7,75 мА/см² для ФЭП на текстурированных подложках.

Следует отметить, что значительное влияние испытывало при этом напряжение холостого хода. Его рост в данном случае может быть обусловлен ростом величины потенциального барьера на границе раздела за счет уменьшения хвостов разрешенных зон в аморфном кремнии. Так, при введении данной технологической операции напряжение холостого хода возросло со 100 до 223 мВ для ФЭП на полированных подложках и со 103 до

186 мВ для ФЭП на текстурированных подложках (вставка к рис. 3.11, 3.12). При этом опытные образцы содержали слой p^+ . То есть сочетание двух технологических операций приводит к резкому улучшению характеристик опытных образцов ФЭП (рис. 3.11).

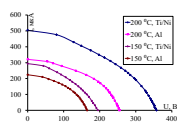
3.4. Модификация контактной системы солнечных элементов

Измерение нагрузочных характеристик ФЭП с точечной геометрией контактов показало, что для гетероструктур с тонким верхним слоем в качестве тыльного контакта следует использовать двухслойную систему Ti/Ni, поскольку в таком случае фотоэлектрические характеристики структуры значительно улучшаются (рис.3.13, а). В тоже время в гетероструктурах с толстым верхним слоем следует использовать алюминиевый тыльный контакт (рис.3.13, б). Параметры фотоэлектрического эффекта для структур с разной толщиной верхнего слоя в зависимости от материала тыльного контакта были определены с нагрузочной кривой и сведены в табл.3.2.

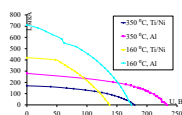
Как видно из табл.3.2, при нанесении на одинаковые солнечные элементы двух разных тыльных контактов, ток короткого замыкания и, соответственно, эффективность преобразования солнечного света может расти в 2-6 раз. При сопоставлении данных табл.3.2 было обнаружено улучшение транспортных свойств для гетероструктур с тонким верхним слоем при нанесении Ti/Ni и для гетероструктур с толстым верхним слоем при нанесении Al.

Объяснение такой закономерности лежит в различие технологии синтеза опытных образцов с различным материалом тыльного контакта. Так, для образцов с алюминиевым контактом последовательность технологических операций следующая: химическая очистка подложки, нанесение сплошного алюминиевого слоя на тыльную поверхность подложки, термический отжиг, очистка лицевой поверхности подложки

ионным лучом и нанесение кремниевых пленок, формирования фронтального контакта.



а)



б)

Рисунок 3.13– Влияние материала тыльного контакта на нагрузочные характеристики гетероструктур с разным временем осаждения верхнего слоя:

а) 10 мин, б) 12 мин (точечный фронтальный контакт)

Для образцов с Ti/Ni контактом последовательность технологических операций является несколько иной: химическая очистка подложки, очистка лицевой поверхности подложки ионным лучом и нанесение кремниевых пленок, формирование сплошного слоя Ti/Ni на тыльной поверхности подложки, формирование фронтального контакта. Понятно, что отсутствие химической очистки поверхности подложки непосредственно перед нанесением кремниевой пленки для структур с Al контактом влияет на структуру кремниевой пленки таким образом, что ее поперечные

транспортные свойства ухудшаются. Кроме того, нужно учесть и изменение электрических свойств кремниевой подложки после высокотемпературного отжига для вжигания алюминиевого контакта. Все это вызовет ухудшение фотоэлектрических характеристик гетероструктуры в целом, несмотря на преимущества алюминия как тыльного контакта. Очевидно, такое влияние больше будет проявляться для пленок с низким временем осаждения, поскольку известно, что толстые кремниевые пленки характеризуются меньшей концентрацией структурных дефектов. Действительно, при длительном времени осаждения верхнего слоя гетероструктуры алюминиевый тыльный контакт обеспечивает резкий рост и тока короткого замыкания, и КПД по сравнению с титановым контактом (табл. 3.2).

Анализ материала тыльного контакта на фотоэлектрические свойства гетероструктур с контактной сеткой на лицевой поверхности показал, что в подавляющем большинстве случаев алюминиевый контакт обеспечивает рост эффективности преобразования солнечного излучения по сравнению с титановым контактом, независимо от толщины верхнего слоя гетероструктуры. Следует при этом отметить, что зависимость напряжения холостого хода от толщины верхнего слоя для различных материалов тыльного контакта сохраняется, как и при точечном лицевом контакте (табл.3.3).

Ток короткого замыкания однозначно растет при алюминиевом тыльном контакте независимо от толщины активных кремниевых пленок. При этом имеется в виду не абсолютное значение тока, а плотность тока, которая учитывает площадь опытных образцов. Данная закономерность может быть объяснена тем, что линии тока, который собирается контактной сеткой, проходят вдоль пленки. Поэтому ухудшение транспортных свойств тонких пленок в структурах с алюминиевым тыльным контактом будет осуществлять меньшее влияние. Эффективность преобразования солнечного излучения содержит обе составляющие ($I_{кз}$ и $U_{хх}$), соотношение между которыми и определяет общий КПД структуры.

Таблица 3.2 – Влияние материала тыльного контакта на фотоэлектрические характеристики гетероструктур с разной толщиной верхнего слоя
(единичный контакт)

№ образца	Материал тыльного контакта	U_{xx} , мВ	$I_{кз}$, мкА	FF, %
Время осаждения пленки n-Si 5...10 мин				
13-1	Ti/Ni	358	504	39
13-3	Al	255	321	44
21-1	Ti/Ni	195	294	39
21-2	Al	165	224	43
20-1	Ti/Ni	223	616	40
20-3	Al	182	113	44
Время осаждения пленки n-Si 10...12 мин				
24-1	Ti/Ni	170	222	42
24-3	Al	200	544	37
16-1	Ti/Ni	137	420	41
16-3	Al	174	710	37
17-1	Ti/Ni	179	170	44
17-3	Al	233	280	46

В данном случае более существенное влияние осуществляет именно ток короткого замыкания. Поэтому в итоге можно отметить, что при синтезе тонкопленочных ФЭП большой площади с сетчатым фронтальным контактом в качестве тыльного контакта следует использовать именно алюминий (рис. 3.14).

Таблица 3.3 – Влияние материала тыльного контакта на фотоэлектрические свойства гетероструктур с разной толщиной верхнего слоя (контактная сетка)

№ образца	Материал тыльного контакта	U_{xx} , мВ	$I_{кз}$, мА	Размер образца	$J_{кз}$, мА/см ²
Время осаждения пленки n-Si 5...10 мин					
18-2	Ti/Ni	234	13,36	29×19 мм	2,4
18-4	Al	211	3,53	10×13 мм	2,7
19-2	Ti/Ni	153	10,9	21×18 мм	2,9
19-4	Al	161	15,35	23×20	3,3
13-2	Ti/Ni	433	10,05	23×25	1,75
13-4	Al	223	16,71	17×21 мм	4,68
Время осаждения пленки n-Si 10...12 мин					
14-2	Ti/Ni	392	15,86	30×22 мм	2,4
14-4	Al	224	7,88	9×20 мм	4,4
22-2	Ti/Ni	122	6	25×20 мм	1,2
22-4	Al	122	3	5×21 мм	2,9
17-2	Ti/Ni	216	8,42	21×22 мм	1,8
17-4	Al	175	6,72	17×15 мм	2,6

Также в работе изучалось влияние геометрии контактной системы на фотоэлектрические характеристики тонкопленочных ФЭП. При этом было установлено, что независимо от материала тыльного контакта нанесение контактной фронтальной сетки вызвало значительный рост тока короткого замыкания в гетероструктуре, что является результатом эффективного сбора фотоносителей с поверхности солнечного элемента. Напряжение холостого хода при переходе от точечной к сетчатой геометрии для одной и той же гетероструктуры менялась мало. На рис. 3.15 представлено влияние геометрии фронтального контакта на нагрузочную характеристику опытных

образцов. Параметры солнечных элементов с двух разных конфигураций фронтальных контактов и материалов тыльного контакта приведены в Приложении А.

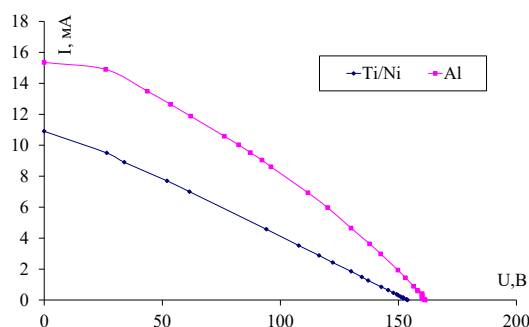


Рисунок 3.14 – Влияние материала тыльного контакта на нагрузочную характеристику гетероструктур со временем осаждения верхнего слоя 5 мин (сетчатый фронтальный контакт)

Как видно из нагрузочных характеристик, приведенных на рис. 3.15, ток короткого замыкания резко возрастает при переходе от точечной к сетчатой геометрии контактов: для титанового тыльного контакта такой рост составляет в 20 раз (с 0,5 мА до 10 мА), в то время как для алюминиевого контакта – это более, чем в 50 раз (с 0,3 мА до 16,7 мА).

В вакуумной технологии фронтальные контакты солнечных элементов получают в виде многослойных систем Ti/Pd/Au или Ti/Pd/Ag. Титан образует сравнительно низкоомный контакт (меньше $10^{-5} \Omega \cdot \text{см}^2$) к эмитеру n-типа с поверхностным уровнем легирования выше 10^{19} см^{-3} . К тому же титан уменьшает природный окисел кремния и обеспечивает контакту хорошую адгезию. Палладий используется в качестве диффузионного барьера и промежуточного адгезивного слоя между титаном и золотом или серебром. Верхний слой контактной системы играет роль проводника тока с минимальными потерями. Однако использование благородных металлов,

особенно золота, приводит к возрастанию стоимости технологии изготовления ФЭП. Для преодоления этой проблемы слои золота заменяют слоями серебра, а вместо дорогого барьерного слоя палладия применяют молибден, который по своим физико-химическим свойствам не уступает палладию.

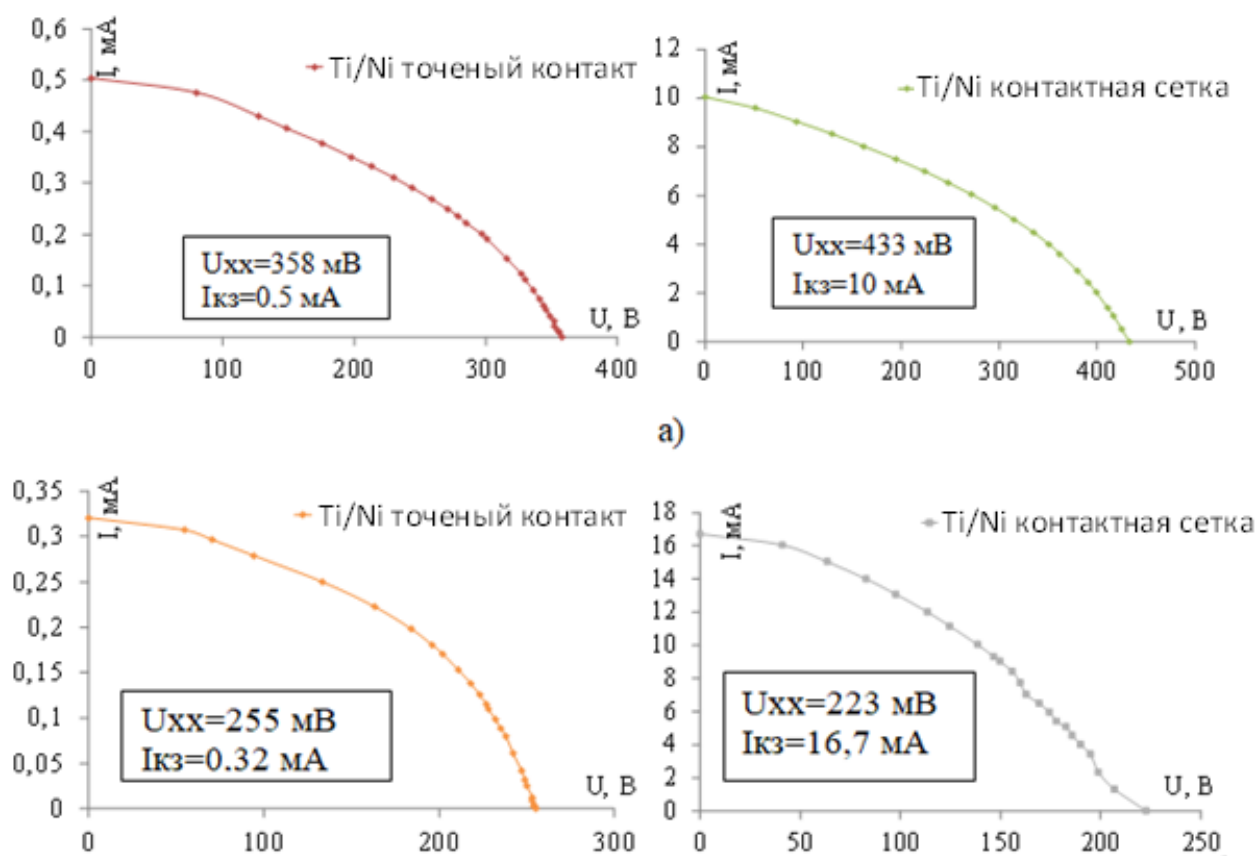


Рисунок 3.15 – Влияние геометрии фронтального контакта гетроструктуры с Ti / Ni (а) и Al (б) тыльным контактом

Анализ топографии поверхности образцов, полученной методом атомно-силовой микроскопии, показал значительное отличие рельефа поверхности серебряных пленок, осажденных различными методами (рис.3.16). Как видно с рис.3.16, пленки, нанесенные методом ВЧ-магнетронного распыления, характеризуются рыхлой структурой, которая содержит большое количество структурных неоднородностей разного размера, в то время как пленки, полученные испарением, выглядят более конденсированными и равномерными.

Используя метод АСМ, можно исследовать поверхностный профиль пленки, на основе чего определяется средне-квадратичное значение поверхностной шероховатости. В частности, было установлено, что шероховатость поверхности образца, полученного электронно-лучевым методом, составляет 2,1 нм, что почти в три раза меньше, чем в случае магнетронного напыления – 5,9 нм. Следует отметить, что структурные неоднородности на поверхности распыленных серебряных пленок имеют выпуклую форму с размытыми границами, что свидетельствует о формировании около них оболочки из адсорбированных газов, чего не наблюдается для испаренных пленок серебра, поскольку процесс их изготовления происходит в условиях высокого вакуума.

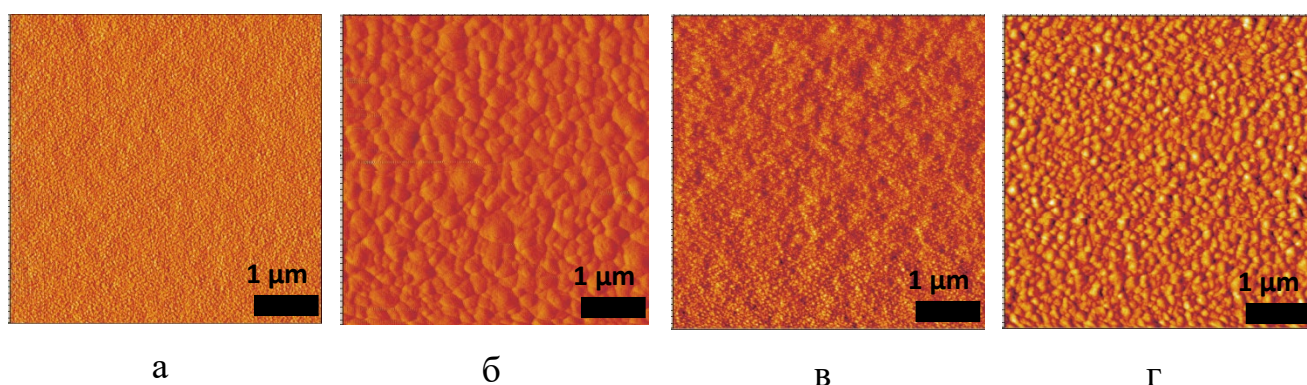


Рисунок 3.16 – АСМ-изображения свежесажденных (а,б) и отожженных (в,г) тонких пленок Ag, полученных методом ЭЛИ (а,в) и ВЧ-МР (б,г)

Свежесажденные пленки Ag характеризуются более гладкой поверхностью, близкой к аморфной (рис.3.16, а, б), по сравнению с отожженными образцами (рис.3.16, в, г). После отжига значения величины шероховатости возрастает до 10-10,5 нм, а структура пленок претерпевает значительных изменений за счет процесса зернообразования в толще серебряной пленки. Как видно с рис.3.16, г, поверхностная морфология распыленных пленок характеризуется наличием наноразмерных зерен размером 100-200 нм. После отжига нанозерна появляются на поверхности

испаренных серебряных пленок также, однако их размер не превышает 100 нм (рис.3.16,в).

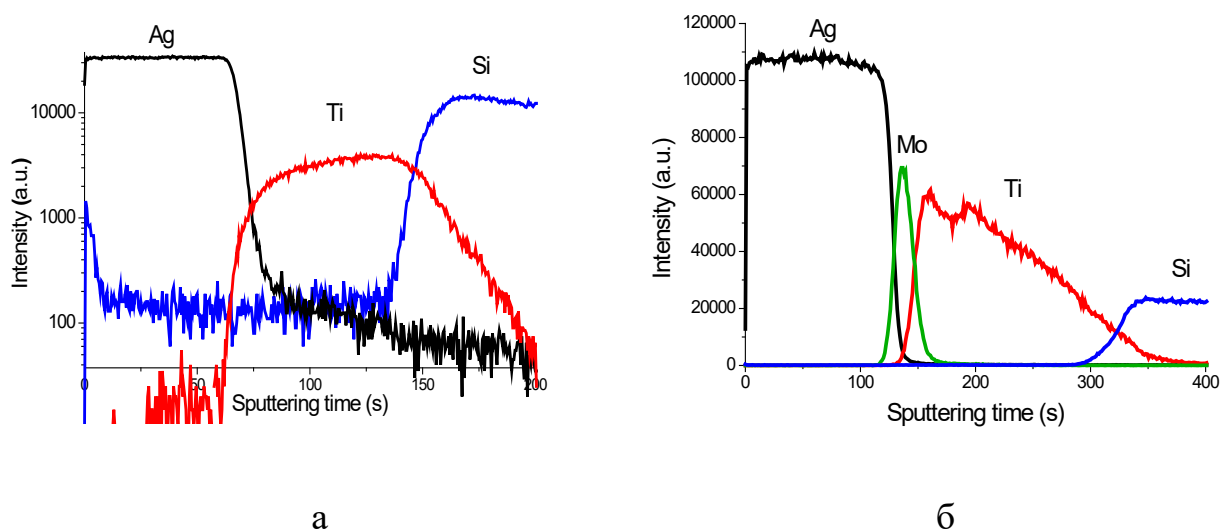


Рисунок 3.17 – Спектры МСВН структур Si/Ti/Ag (а) и Si/Ti/Mo/Ag (б)

Очевидно, температурное влияние приводит к структурной перестройки аморфной матрицы, которая релаксирует с образованием кристаллических зерен, особенно вокруг кристаллических зародков. Отжиг в вакууме распыленных пленок, приводит к реиспарению адсорбированных газов с их поверхности, о чем свидетельствует исчезновение шароподобной оболочки около кристаллических образований и появление четких границ зерен.

Послойное распределение элементов в структуре Si/Ti/Ag было изучено методом МСВН (рис.3.17,а). Из полученных данных следует, что действительно на границе фаз имеет место их перемешивание, что ухудшает электрические характеристики контактов. После термической обработки характер распределения элементов изменяется и проявляется в значительно меньшей мере для пленок, осажденных методом ВЧ-МР, что согласуется с предыдущими данными рентгеноструктурного анализа.

С целью создания диффузионного барьера между слоями Ag и Ti был введен дополнительный слой Mo с более высокой температурой плавления (2617°C). В результате отжига при температуре 500°C на протяжении 20 мин

наблюдается диффузия атомов серебра в слой молибдена, в то время как граница раздела молибден-титан остается неподвижной (рис.3.17,б). Это свидетельствует о высокой термостабильности контактов со слоем молибдена, а также отсутствии влияния высокоомного титана на удельную проводимость серебра

Таблица 3.4 – Электрические и фотоэлектрические параметры ФЭП с различными контактными системами

Материал контактов	Площадь ФЭП, см ²	U _{хх} , мВ	I _{кз} , мА	J _{кз} , мА/см ²	R _{последоват} , Ом	ρ_s , Ом/□
Ag/Ti	3,68	180,6	35	9,51	5,8	0,4
Ag/Mo/Ti	4	204	59,3	14,8	1,9	<0,1

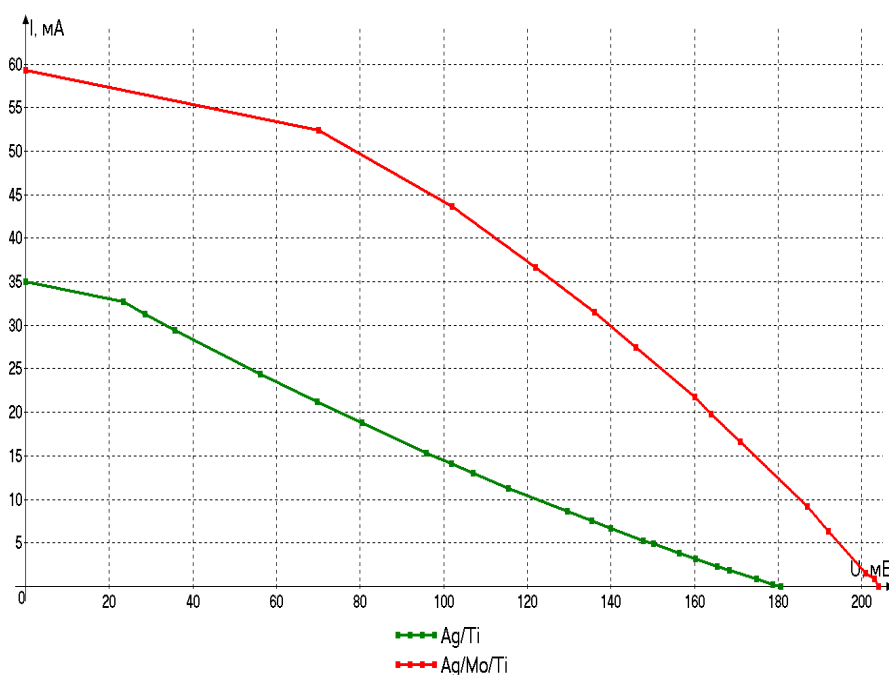


Рисунок 3.18 – Нагрузочные характеристики ФЭП с различными фронтальными контактными системами

Далее в работе исследовалось влияние контактных систем на фотоэлектрические параметры (табл.3.4) и характеристики (рис.3.18).

Так, введение промежуточного слоя молибдена действительно вызывает уменьшение поверхностного удельного сопротивления, а именно: с 0,4 (для системы Ti / Ag) до $<0,1 \text{ } \Omega / \square$ (для системы Ti/Mo/Ag). При этом ток короткого замыкания гетероструктурных кремниевых солнечных элементов возрастает с 9,5 (для системы Ti / Ag) до 14,8 мА / см² (для системы Ti / Мо / Ag), что может быть использовано в дальнейшем для создания высокоэффективных ФЭП.

ВЫВОДЫ

В дипломной работе был осуществлен литературный обзор физических основ работы солнечных элементов, анализ различных механизмов потерь в ФЭП, а также основных подходов для их уменьшения.

В экспериментальной части работы были исследованы различные технологические способы уменьшения оптических и электрических потерь в кремниевом тонкопленочном гетероструктурном солнечном элементе (субмикронное текстурирование кремниевой пластины, формирование туннельного оксида и областей подлегирования под контактами, точечная и сетчатая геометрия фронтальных одно- и многослойных контактных систем). В частности, было установлено, что наличие субмикронной текстуры на поверхности кремниевой подложки значительно уменьшает коэффициент отражения света с 30 до 12% и увеличивает плотность тока короткого замыкания тонкопленочного ФЭП с 4,26 до 17,5 мА/см². Введение туннельно-тонкого слоя оксида на фронтальной поверхности привело к увеличению плотности тока короткого замыкания с 2,3 до 6,6 мА/см² для ФЭП на полированных подложках и с 5 до 7,75 мА/см² для ФЭП на текстурированных подложках. Кроме того, плотность тока короткого замыкания растет с 1,48 до 2,3 мА/см² при добавлении слоя p⁺.

Формирование на передней поверхности контактной сетки однозначно приводит к резкому росту плотности тока короткого замыкания фотопреобразователей независимо от удельных характеристик фотопреобразователя и материала его тыльного контакта. Введение промежуточного слоя молибдена действительно вызывает уменьшение поверхностного удельного сопротивления, а именно: с 0,4 (для системы Ti / Ag) до <0,1 Ω / □ (для системы Ti/Mo/Ag). При этом ток короткого замыкания гетероструктурных кремниевых солнечных элементов возрастает с 9,5 (для системы Ti / Ag) до 14,8 мА / см² (для системы Ti / Мо / Ag), что может быть использовано в дальнейшем для создания высокоэффективных ФЭП.

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаренбрух А. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб. – М.: Энерго-атомиздат, 1987. – 280 с.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Пер. с англ. с сокращениями. – М.: Мир, 1986. – 435 с.
3. Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов / М.М. Колтун. – М.: Наука, 1984. – 280 с.
4. Гременок В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / Гременок В. Ф., Тиванов М. С., Залесский В. Б. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2007. – 222 с.
5. Фонаш С. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / С. Фонаш [и др.]; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.
6. Лигачев В. А. Спектральная чувствительность и вольт-амперная характеристика солнечного элемента / В. А. Лигачев, А. И. Попов. – М: Издательство МЭИ, 1999. – 13 с.
7. Тугов Н.М. и др. Полупроводниковые приборы: Учебник для вузов/ Н.М. Тугов, Б.А. Глебов, Н.А. Чарыков; Под ред. В.А. Лабунцова. - М.: Энергоатомиздат, 1990. - 576 с.
8. Алферов Ж. И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Алфёров Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, №8. – С. 937-948.
9. Андреев В.М. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии / В. М. Андреев //Соросовский образовательный журнал. –1996. - №7.– С. 93.
10. Майтин М. Фотовольтика – материалы, технологии, перспективы // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2000. – №6. – С. 40 – 96.
11. Сердюк В. В. Физика солнечных элементов. – Одесса: Логос, 1994. -336 с.
12. Носов Ю. Р. Оптоэлектроника. – М.: Радио и связь, 1989. – 359 с.
13. Амброзьяк А. Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов. – М: Советское радио, 1970. – 392 с.

14. Коваль В.М., Иващук А.В., Якименко Ю.И., Душейко М.Г., Ясиевич Ю.В., и др. Использование пленки наноструктурированного серебра в многослойной контактной системе Ti/Mo/Ag кремниевых ФЭП // Известия ВУЗов. – 2016. – Т. 59, №2. – С.4 – 11.
15. Виссарионов В.И. Солнечная энергетика: Учебное пособие / Виссарионов В.И., Дерюгина Г.В., Кузнецова В.А., Малинин Н.К. – М: Издательский дом МЭИ, 2008. – 320 с.
16. V.Koval, A. Ivashchuk, Yu. Yakymenko, M. Dusheyko, M. Fadiev, V. Matkivskyi. Ultra-thin Silicon Substrates for Nanostructured Solar Cells // 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology. Conference Proceedings, 18-20 April, 2017. – Kyiv, Ukraine. – p. 217 – 220.
17. Schock H.W. Thin film photovoltaics / H.W. Schock // Applied Surface Science. – 1996. – № 92 – P. 606– 616.
18. Richards B.S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers/ Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2006. – Vol. 90 (15). – P. 2329-2337.
19. Trupke, T. Improving Solar Cell Efficiencies by Up-Conversion of Sub – Band – Gap Light / T. Trupke, M. Green, P.P. Würfel // J. Appl. Phys. –2002. – Vol. 92, № 7. – P. 4117–4122.
20. V. M. Koval, Y. V. Yasiievych, M. G. Dusheiko, A. V. Ivashchuk, O. V. Bogdan, Y. I. Yakymenko. Optical Properties of Silicon Nanocomposites Containing Rare Earth Metals // Nanopages. – 2013. – Vol.8, №2. – p. 9-16.
21. Активные слои легированные редкоземельными металлами для повышения эффективности солнечных элементов / В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова и др.// Проблемы физики, математики и техники. – 2012. - №4(13). – С.26 – 29.
22. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: a review / E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards// Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2009. – Vol. 93 (8). – P. 1182–1194.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Влияние геометрии контактной системы на фотоэлектрические
характеристики ФЭП

Таблица А1 – Влияние геометрии контактной системы для образцов с Ti/Ni
 тыльным и фронтальным контактом

№ образца	Технологические условия синтеза	Точечная контактная система		Контактная сетка	
		U _{хх} , мВ	I _{кз} , мА	U _{хх} , мВ	I _{кз} , мА
13/1, 13/2	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	324	0,400	382	9,8
14/1, 14/2	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	359	0,240	332	17,64
15/1, 15/2	T _{ос} =230°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	134	0,067	148	11,61
16/1, 16/2	T _{ос} =160°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	138	0,420	146	10,5
17/1, 17/2	T _{ос} =350°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	180	0,170	216	8,42
18/1, 18/2	T _{ос} =350°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =8 мин (n-Si)	-	-	324	13,36
19/1, 19/2	T _{ос} =230°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =5 мин (n-Si)	-	-	154	10,9
20/1, 20/2	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =8 мин (n-Si)	241	1,040	154	15,06
21/1	T _{ос} =150°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	195	0,294	-	-
22/1, 22/2	T _{ос} =350°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =9 мин (n-Si)	166	0,228	122	6,03
22/3, 22/4	T _{ос} =350°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =9 мин (n-Si)	192	0,416	122	3
23/1, 23/2	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	165	0,353	137	9,81

Продолжение таблицы А1

№ образца	Технологические условия синтеза	Точечная контактная система		Контактная сетка	
		U _{xx} , мВ	I _{кз} , мА	U _{xx} , мВ	I _{кз} , мА
23/3	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	232	0,388	-	-
24/1, 24/2	T _{ос} =130°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	170	0,222	157	13,6
25/1, 25/2	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	201	0,505	169	4,2

Таблица А2 – Влияние геометрии контактной системы для образцов с Al тыльным и Ti/Ni фронтальным контактом

№ образца	Технологические условия синтеза	Точечная контактная система		Контактная сетка	
		U _{xx} , мВ	I _{кз} , мА	U _{xx} , мВ	I _{кз} , мА
11, 12	T _{ос} =150°C t _{ос} =2 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	271	0,742	272	13,5
13/3, 13/4	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	280	0,297	197	19,1
14/3, 14/4	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	201	0,08	208	10,34
16/3, 16/4	T _{ос} =160°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	174	0,710	182	8,67
17/3, 17/4	T _{ос} =350°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =12 мин (n-Si)	233	0,280	175	6,72
18/3, 18/4	T _{ос} =350°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =8 мин (n-Si)	237	0,705	211	3,53
19/3, 19/4	T _{ос} =230°C t _{ос} =1,5 мин (i-Si) t _{ос} =5 мин (n-Si)	-	-	161	15,35
20/3, 20/4	T _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =8 мин (n-Si)	182	0,113	-	-

Продолжение таблицы А2

№ образца	Технологические условия синтеза	Точечная контактная система		Контактная сетка	
		U _{хх} , мВ	I _{кз} , мА	U _{хх} , мВ	I _{кз} , мА
21/2, 21/3	Т _{ос} =150°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	165	0,224	186	3
22/5	Т _{ос} =350°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =9 мин (n-Si)	147	0,175	-	-
23/4	Т _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	182	0,240	-	-
24/3	Т _{ос} =130°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	200	0,544	-	-
24/4	Т _{ос} =130°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	189	0,388	-	-
25/3	Т _{ос} =200°C t _{ос} =1,4 мин (i-Si) t _{ос} =10 мин (n-Si)	10	0,114	-	-